现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X射线衍射在材料科学中的应用

（第二版）

梁敬魁 编著



科学出版社



梁敬魁，中国科学院院士。中国科学院物理研究所和北京凝聚态物理国家实验室(筹)研究员，凝聚态物理和物理化学专业博士生导师。1955年毕业于厦门大学化学系物理化学专业。1960年在苏联科学院巴依科夫冶金研究所金属合金热化学和晶体化学专业研究生毕业。获苏联科学院技术科学副博士学位。曾任中国科学院福建物质结构研究所所长，中国科学院化学部常委，中国晶体学会副理事长，粉末衍射专业委员会主任、名誉主任，国际晶体学联合会仪器委员会委员，中国物理学会常务理事，出版工作委员会主任，X射线衍射专业委员会副主任、主任、名誉主任，相图专业委员会副主任、名誉主任，中国化学会常务理事，北京理化分析测试技术学会副理事长，X射线衍射分会主任，福州结构化学国家重点实验室学术委员会副主任、主任，北京动态与稳态分子结构国家重点实验室学术委员会副主任，北京稀土材料化学及应用国家重点实验室学术委员会副主任，以及中国科学技术大学等多所院校兼职教授。现任中国科学院物理研究所和北京凝聚态物理国家实验室(筹)学术委员会副主任，*Chinese Physics B*和《物理学报》副主编，《中国稀土学报》常务编委，中国科学院福建物质结构研究所兼职研究员和博士生导师。

长期在晶体结构化学、材料科学和凝聚态物理三个学科的交叉领域从事基础和应用基础研究。主要应用X射线衍射和热学分析，并辅以物理性能测试等方法，研究无机固体功能材料(包括高T_c氧化物超导材料、激光非线性光学材料、稀土储氢和磁性材料等)的合成、相关系和晶体结构，以及相图在晶体生长中的应用。出色完成属首创的“地下核试验测温装置”的研制。培养了一批优秀的研究生。发表(含合作)论文和综述等500余篇和四部著作：《相图和相结构》(上下册)、《高T_c氧化物超导体系相关系和晶体结构》(获1995年全国优秀图书二等奖)、《粉末衍射法测定晶体结构》(上下册)、《新型超导体系相关系和晶体结构》。主持的科研工作获中国科学院重大科技成果奖(第一完成人)、国家自然科学三等奖(第一完成人)、北京市科学技术(基)一等奖(第一完成人)各一项，以及多项中国科学院科技进步二等奖、三等奖和科学出版社优秀作者奖等。曾被评为中国科学院先进工作者和优秀中共党员、中国科学院优秀研究生指导教师和杰出贡献教师、卢嘉锡科学教育基金会优秀导师奖等，1999年获何梁何利基金科学与技术进步奖。

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-030473-5



销售分类建议：X射线衍射/晶体学

定价：98.00元(上、下册)

现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X 射线衍射在材料科学中的应用

(第二版)

梁敬魁　编著



科学出版社

北　京

内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础，X射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一. 本书除了扼要介绍 X 射线衍射的晶体学基础，化合物结构的晶体化学基本概念，X射线粉末衍射的实验方法，以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外，比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化，点阵常数的精确测量，粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构，固溶体类型与超结构的测定，以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用. 重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事 X 射线晶体学和材料科学的科技工作者，以及高等院校有关专业的师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(下册)/梁敬魁编著. —2 版. —北京: 科学出版社, 2011

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-030473-5

Ⅰ. ① 粉… Ⅱ. ① 梁… Ⅲ. ① 粉末衍射法-晶体结构测定 Ⅳ. ① O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 037195 号

责任编辑: 钱 俊 刘延辉 / 责任校对: 刘小梅
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码: 100717
http://www.sciencep.com
双青印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2003 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)
2011 年 3 月第 二 版 印张: 43 1/2
2011 年 3 月第二次印刷 字数: 832 000
印数: 3 001—5 500

定价: 98.00 元(上、下册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



第二版前言

本书结合著者多年来从事X射线粉末衍射工作的实践经验和积累编著而成．主要阐述X射线粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新物相的晶体结构的各种方法，特别是根据粉末衍射数据从头算方法，以及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构等．为广大从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生提供参考．

本书第一版于2003年4月由科学出版社出版，面世后受到有关科技工作者的欢迎，早已脱销．在中国科学院物理研究所饶光辉研究员、陈小龙研究员、中国物理学会X射线衍射专业委员会和相图专业委员会的大力支持以及科学出版社刘延辉博士的推动下，本书得以再版．再版书主要作了如下更改：

1．改正了原书第一版中一些书写、印刷的疏漏和错误．

2．对个别表述不清部分，作了文字的修改和补充．

3．增添了部分国内近期利用X射线粉末数据，单晶结构分析方法从头算测定新物相晶体结构的研究结果，以及对非等效本征重叠的衍射强度合理分配方法的探讨．

4．增加了化合式的索引，并充实了主题词的索引内容．

本书再版得到黄懋容同志协助仔细校对全书并提出宝贵意见，王刚同志提供国内近几年应用从头算方法测定新物相晶体结构有关结果，钱俊同志对本书再版进行了认真的编辑和审定．借此机会对本书再版付出辛勤劳动和大力支持的同志们表示衷心的感谢．

由于编著者学术水平所限，再版书虽经再次审校，可能还难免存在不足和错误，恳请广大读者批评指正．

梁敬魁
2010年10月

第 一 版 序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果，是当前的重要研究领域之一. 物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关. 对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础.

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法. 然而，许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量. 同时新材料探索初期和通常使用的固体材料，也往往是多晶的形态. 在这种情况下，特别是复合材料、纳米材料等，有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据. 近代，由于粉末衍射实验设备条件的改善，大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世，平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，且辅以物理分析方法的应用，使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能.

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士，随后作为前苏联科学院 H. B. Агеев 院士的研究生，从事固体材料基础研究工作，获苏联科学院技术科学副博士学位. 回国后，他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手，开展 X 射线晶体学的研究工作. 他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础. 特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣. 曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成，相关系和晶体结构的论文、综述等300 余篇. 著有《相图与相结构》（上、下册）和《高 T_c 氧化物超导体系相关系和晶体结构》. 该书是在《相图与相结构》（下册）的基础上，结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累，以及国际上新近 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的，具有特色.

该书内容丰富，层次清晰，叙述深入浅出，理论联系实际，基本概念阐述清楚，实验方法介绍具体详细，引用文献充分，所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果. 这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书. 目前我国进口大量粉末衍射仪，但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作，用于开展晶体结构分析工作的却很少. 该书的出版为有效地

开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的发展必将起到积极的促进作用.

该书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生来说，他们无疑将会从该书中获得益处.

中国科学院院士

梁栋材

2002 年春

第一版前言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度. 材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础. 材料的性能很大程度上取决其微观结构. 1895 年伦琴发现 X 射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法.

根据 X 射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的三个主要分析领域：利用不同元素对 X 射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的 X 射线透视学；利用高能 X 射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征 X 射线，根据激发出 X 射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的 X 射线荧光光谱术；由于 X 射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用 X 射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的 X 射线衍射术. 基于 X 射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用. 它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用.

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础. 广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是 X 射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作. 同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构. 因此，X 射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息的重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用.

X 射线粉末衍射提供了了解物质不完整性的衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度. 粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息. 粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由

于结构本征的同一面间距值的重叠外，还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠. 这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用. 从 20 世纪 80 年代后期开始，由于近代实验设备条件的改善，大功率 X 射线源，高分辨 X 射线衍射仪的问世，同步辐射源和中子衍射的应用，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率和衍射数据的完整性，以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，近代物理方法，例如红外和 Raman 光谱、Mössbauer 谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用，使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能. 例如，目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据，用从头计算法测定单胞体积为 2500Å^3，200 个原子参数的化合物的晶体结构.

本书是根据编著者在多年从事 X 射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》（下册）一书有关内容的基础上，结合新近国际上对 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展，撰写而成的. 本书着重实用性和对基本概念的介绍，力图做到理论联系实际，比较系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础，实验方法和实际应用. 全书分九章阐述：第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念. 第三、四两章介绍 X 射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理. 以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化，晶体点阵常数的精确测量，粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法，重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构. 随后介绍固溶体结构与超结构的测定，以及里特沃尔德（Rietveld）法修正晶体结构和键价理论. 本书既可供从事 X 射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考，也可作为高等院校有关专业师生，特别是研究生的教学参考书和教学用书.

本书承蒙梁栋材院士撰写序言. 在编写过程中，中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮忙，陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论并提出了建议，黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见，科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定. 此外，还要特别指出的是，本书得以顺利出版，与中国科学院出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的. 借此机会，对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限，且参考资料很多，难以全面概括，书中不足和错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2002 年 2 月

目　录

第二版前言
第一版序
第一版前言
第五章　粉末衍射图谱的指标化 ………………………………………… (307)
§5.1　粉末衍射数据的唯一性、完备性和准确性 ………………………… (307)
§5.2　新相所属晶系的确定 …………………………………………………… (308)
5.2.1　立方晶系 …………………………………………………………… (308)
5.2.2　单轴晶系 …………………………………………………………… (308)
5.2.3　正交晶系 …………………………………………………………… (310)
§5.3　立方晶系面指数标定法 ………………………………………………… (311)
5.3.1　$\sin^2\theta$（或 d^2）比值法 …………………………………………… (311)
5.3.2　计算尺法 …………………………………………………………… (311)
5.3.3　经验判断法 ………………………………………………………… (314)
§5.4　标定面指数的图解法 …………………………………………………… (314)
5.4.1　赫耳-戴维（Hull-Davey）图解法 ……………………………… (314)
5.4.2　布恩（Bunn）图解法 ……………………………………………… (315)
5.4.3　平行线图解法 ……………………………………………………… (316)
5.4.4　三线图解法 ………………………………………………………… (318)
§5.5　标定面指数的解析法 …………………………………………………… (321)
5.5.1　赫西-利普森（Hesse-Lipson）解析标定法 ………………………… (321)
5.5.2　伊藤（Ito）解析标定法 …………………………………………… (325)
§5.6　标定面指数的计算机程序法 …………………………………………… (331)
5.6.1　晶面指数尝试法 …………………………………………………… (331)
5.6.2　晶带分析法 ………………………………………………………… (332)
5.6.3　二分法 ……………………………………………………………… (334)
5.6.4　等原子三线法 ……………………………………………………… (336)
§5.7　约化胞 …………………………………………………………………… (338)
5.7.1　约化胞概念 ………………………………………………………… (338)
5.7.2　确定约化胞的方法 ………………………………………………… (339)
5.7.3　约化胞的类型 ……………………………………………………… (344)

5.7.4 约化胞变换为标准单胞 …… (345)
5.7.5 约化处理应用实例 …… (347)
§5.8 齐次轴与德莱尼（Delaunay）约化 …… (352)
5.8.1 齐次轴 …… (352)
5.8.2 晶胞的齐次轴表示法 …… (353)
5.8.3 德莱尼约化法 …… (355)
5.8.4 24种德莱尼约化四面体 …… (357)
5.8.5 德莱尼约化法应用实例 …… (359)
§5.9 指标化结果正确性的判据 …… (364)
5.9.1 德沃尔夫（de Wolff）的品质因数判据 …… (364)
5.9.2 史密斯（Smith）的 F_N 或 F_{20} 判据 …… (364)
5.9.3 面间距差值最小判据 …… (365)
5.9.4 密度判据 …… (365)
5.9.5 衍射线数目与单胞体积判据 …… (366)
参考文献 …… (366)
第六章 晶体点阵常数的精确测量 …… (369)
§6.1 精确测定晶体点阵常数的意义 …… (369)
6.1.1 点阵常数与固态物质键能的关系 …… (369)
6.1.2 测定固态物质的压缩系数和膨胀系数 …… (369)
6.1.3 测定相图的固溶线 …… (371)
6.1.4 测定热力学二级相变温度 …… (373)
6.1.5 固溶体化学成分分析 …… (374)
6.1.6 判别固溶体的类型 …… (375)
§6.2 德拜-谢乐衍射几何系统误差的产生根源和消除方法 …… (376)
6.2.1 试样的偏心 …… (376)
6.2.2 试样的吸收 …… (379)
6.2.3 X射线垂直方向的发散度 …… (383)
6.2.4 X射线的折射 …… (384)
6.2.5 衍射照片的伸缩和照相机半径加工不准确 …… (385)
6.2.6 衍射仪记录系统的滞后性 …… (387)
6.2.7 衍射背底的影响 …… (387)
§6.3 西曼-玻林准聚焦对称背反射型衍射几何的系统误差和消除方法 …… (388)
6.3.1 照相胶片伸缩 …… (388)
6.3.2 照相机半径或刀边偏差 …… (388)

6.3.3 试样表面偏离照相机聚焦圆的圆周 …………………………… (389)
6.3.4 照相底片偏离照相机聚焦圆的圆周 …………………………… (389)
6.3.5 试样的有限厚度所产生的衍射角偏离 ………………………… (389)
6.3.6 垂直方向的发散度所产生的误差 ……………………………… (389)
§6.4 平板背射型衍射几何误差的来源和消除方法 ……………………… (390)
6.4.1 试样到记录平面的距离误差 ΔD …………………………… (390)
6.4.2 X 射线穿透试样引起试样位置的偏离 ………………………… (390)
6.4.3 入射 X 射线与试样不垂直而引起衍射线位移 ………………… (391)
6.4.4 胶片的伸缩和使用双面乳胶照片 ……………………………… (391)
§6.5 布拉格-布伦塔诺衍射仪系统误差及其消除方法 ……………………… (392)
6.5.1 产生误差的几何因素 …………………………………………… (392)
6.5.2 产生误差的物理因素 …………………………………………… (397)
6.5.3 测试系统的滞后性 ……………………………………………… (400)
§6.6 晶体点阵常数的精确测定 ……………………………………………… (400)
6.6.1 改善实验条件 …………………………………………………… (401)
6.6.2 内标法 …………………………………………………………… (405)
6.6.3 图解外推法 ……………………………………………………… (406)
6.6.4 最小二乘方法 …………………………………………………… (412)
6.6.5 线对法 …………………………………………………………… (413)
6.6.6 非立方晶系晶体点阵常数的精确测定 ………………………… (414)
6.6.7 应用同步辐射源 ………………………………………………… (422)
参考文献 ……………………………………………………………………… (423)
第七章 X 射线粉末衍射法测定新相的晶体结构 ……………………………… (425)
§7.1 晶体结构粉末法测定的重要性和可能性 ……………………………… (425)
§7.2 新相晶体结构测定的基础 ……………………………………………… (426)
7.2.1 未知晶体结构的新相所具有的衍射线的确定 ………………… (426)
7.2.2 每单胞化合式单位数目的确定 ………………………………… (427)
7.2.3 空间群的确定 …………………………………………………… (427)
7.2.4 理想化合式的确定 ……………………………………………… (429)
§7.3 晶体结构测定的经验方法 ……………………………………………… (430)
7.3.1 同构型法 ………………………………………………………… (430)
7.3.2 傅里叶（Fourier）差值法 ……………………………………… (431)
7.3.3 尝试法 …………………………………………………………… (433)
§7.4 计算机模拟技术的应用 ………………………………………………… (458)
7.4.1 蒙特-卡洛法用于测定晶体结构 ………………………………… (458)

7.4.2　体系能量最小法用于测定晶体结构 …………………………（463）
7.4.3　金属氧化物结构中金属离子位置的计算机模拟 ………………（466）
7.4.4　分子动力学方法模拟晶体结构 ………………………………（468）
7.4.5　模拟退火法测定晶体结构 ……………………………………（470）
§7.5　粉末衍射测定晶体结构的最大熵法 ……………………………（471）
7.5.1　最大熵法原理 …………………………………………………（472）
7.5.2　晶体结构分析中的最大熵问题 ………………………………（473）
7.5.3　相角问题 ………………………………………………………（474）
7.5.4　应用实例 ………………………………………………………（477）
7.5.5　最大熵法测定晶体结构的优点和存在的困难 ………………（482）
§7.6　粉末衍射结构分析的从头计算法 ………………………………（483）
7.6.1　从头算法测定晶体结构的主要步骤 …………………………（484）
7.6.2　粉末衍射图谱非本征重叠峰的分离 …………………………（489）
7.6.3　晶面间距相同的重叠衍射峰的分离 …………………………（507）
7.6.4　单晶结构分析基本原理概述 …………………………………（515）
7.6.5　晶体结构测定程序…………………………………………………（524）
7.6.6　应用实例 ………………………………………………………（525）
参考文献 ……………………………………………………………………（535）
第八章　固溶体与超结构 ……………………………………………（541）
§8.1　固溶体的类型 ……………………………………………………（541）
8.1.1　替代式固溶体 …………………………………………………（542）
8.1.2　双原子替代的固溶体……………………………………………（543）
8.1.3　双原子替代的化合物……………………………………………（546）
8.1.4　填隙式固溶体 …………………………………………………（553）
8.1.5　缺位式固溶体 …………………………………………………（554）
§8.2　固溶体类型和原子位置的实验测定 ……………………………（556）
8.2.1　固溶体类型的测定…………………………………………………（556）
8.2.2　固溶体原子位置的测定 ………………………………………（560）
§8.3　金属合金固溶体的有序化和超结构 ……………………………（561）
8.3.1　合金相超结构基本类型 ………………………………………（562）
8.3.2　长程有序度和短程有序度 ……………………………………（568）
8.3.3　有序度与堆垛层错数的衍射测定法 …………………………（571）
§8.4　化合物空位有序和组分有序 ……………………………………（575）
8.4.1　无机化合物的空位有序 ………………………………………（575）
8.4.2　金属化合物组分的有序化 ……………………………………（578）
参考文献 ……………………………………………………………………（582）

第九章　晶体结构修正和键价理论 ………… (585)
§9.1　里特沃尔德衍射全谱拟合法修正晶体结构概述 ………… (585)
§9.2　里特沃尔德法发展概况 ………… (586)
§9.3　粉末衍射线峰形函数 ………… (593)
§9.4　里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构策略 ………… (596)
§9.5　晶体结构修正结果正确性的数值判据 ………… (600)
§9.6　里特沃尔德全谱拟合法修正结构常用的计算程序 ………… (601)
§9.7　晶体结构修正过程常出现的问题和对策 ………… (602)
§9.8　里特沃尔德法的应用 ………… (604)
9.8.1　修正晶体结构 ………… (604)
9.8.2　相变研究和点阵常数的精确测量 ………… (608)
9.8.3　物相的定量分析 ………… (610)
9.8.4　晶粒尺寸和微应变的测定 ………… (612)
9.8.5　与高分辨电镜结合测定晶体结构 ………… (614)
§9.9　里特沃尔德法的应用极限与仪器分辨率 ………… (615)
§9.10　离子晶体的键价理论与晶体结构 ………… (615)
9.10.1　键价理论简介 ………… (615)
9.10.2　键价理论的经验参数 ………… (616)
9.10.3　键价经验关系式的简化 ………… (623)
9.10.4　键价理论的应用 ………… (633)
参考文献 ………… (638)
汉英对照主题词索引 ………… (641)
化合式索引 ………… (647)
《现代物理基础丛书》已出版书目 ………… (661)

第五章　粉末衍射图谱的指标化

粉末相指标化工作是晶体结构分析和点阵常数测定的基础. 它的实质是在倒易空间内,根据一组 $\sin^2\theta$ 值来构成一个三维的倒易点阵,求解每一个点阵点对应于粉末相的可能衍射线的面指数. 因此,除了要求衍射数据的完备性外,还必须具有足够的准确性. 当待测物相的晶系为已知,或假设晶体属于某一晶系时,就可以着手进行衍射线的指标化工作. 虽然目前已有多种计算机程序可进行未知物相的指标化工作,但计算机程序仅是一种计算方法,因此仍有必要在本章对各种指标化方法加以介绍[1~9],以便了解各种指标化方法所依据的原理和推理思路,以及可能解决的问题和遇到的困难.

§5.1　粉末衍射数据的唯一性、完备性和准确性

未知物相衍射数据的唯一性、完备性和准确性是关系到指标化结果正确性与否的关键. 所谓唯一性指的是作为指标化的衍射线只属于一个相,不存在杂质,特别是低角度的衍射线. 一般可通过纯化试样,或在该相的组分周围,收集若干试样的衍射数据,加以比较,以确定该待标定相所具有的衍射线. 所谓完备性就是收集尽可能完全的衍射数据. 特别是对于容易形成超结构的物质,由于超结构衍射线强度较弱,易被遗漏造成指标化结果的不正确性. 为尽可能地收集待标定物质的全部衍射线,通常用经过晶体单色器单色化后的单色辐射作为 X 射线光源,或用衍射仪增加阶梯扫描的时间,以提高灵敏度和分辨率. 所谓准确性就是对衍射线位置的准确测定,一般要求 $\Delta\sin^2\theta$ 的偏差为 ± 0.0005 或更好. 对于粉末衍射数据的指标化,具有决定意义的是作为基线的低角度衍射线. 低角度的衍射线受试样的吸收误差、偏心误差等系统误差的影响较大,必须用内标校正. 作为标准物质的要求是其点阵常数要准确知道,衍射线分布均匀,容易获得纯试样,吸收系数小,不致影响试样衍射线的出现和尽量避免衍射线的重叠. 标准样品的点阵常数必要时要经过热膨胀系数的校正. 常用作为内标的物质有:纯 LaB_6, $a(20℃)=4.15695Å$. 纯 Si, $a(20℃)=5.43054Å$. 纯 NaCl, $a(20℃)=5.6393Å$. 纯 Al, $a(20℃)=4.04945Å$. 等等. 其中 LaB_6 的空间群为 $Pm3m$. 属简单立方点阵,衍射线分布均匀,作为较正待测相衍射位置的标准物质是比较理想的. 标准试样与待测样品的粒度最好不超过 5μm,两种物质混合必须均匀. 在照片上可获得两套衍射花样,一套是标准物质的,另一套是试样的衍射线. 用标准物质的 $\Delta\sin^2\theta$(或 Δd, $\Delta\theta$ 等)对 $f(\theta)$ 作图,从而用内插或外推校正待测物质的衍射线的位置. 也可以从标准物质的衍射线求

出该衍射实验条件下的吸收与偏心流移常数，而后用计算机程序校正试样的全部衍射线位置.

§5.2　新相所属晶系的确定

如果用通用计算机指标化程序进行指标化，原则上不必确定新相所属的晶系，只须按所编制程序的要求输入实验数据，让计算机逐个晶系进行计算，最后输出结果，但这样做须花费较多的计算时间，同时也须要从多解的结果中选取合理的解. 如果能预先确定新相所属的晶系，则可以选择相应的方法和计算程序进行指标化，获得可靠的结果. 因此新相所属的晶系，在指标化和晶体结构的测定的工作中仍是十分重要的.

晶体所属的晶系可根据该晶体物理性质例如电、光、热等性能的各向性质来判断，但其中大部分宏观物理量都必需用单晶体测量. 然而晶体的热膨胀系数则可以利用粉末衍射法测定. 不同晶系晶体的热膨胀，各向的性质是不同的. 对于立方晶系，热膨胀是各向同性的. 对于其他晶系，热膨胀系数为各向异性. 可利用不同晶系热膨胀系数的这一特点，在没有相变的情况下，摄取新相多晶试样在不同温度（至少相差200℃以上）的衍射数据，从衍射线的位移 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 的情况来判断新相所属的晶系[10]

$$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{5.1}$$

5.2.1　立方晶系

对于立方晶系有

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{5.2a}$$

式中 $\cot\theta$ 前面的负号表示点阵膨胀时，衍射角向低角度移动. 平均线膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{a}\frac{\Delta a}{\Delta T}$，有

$$\frac{\Delta a}{a}=\alpha\cdot\Delta T \tag{5.2b}$$

由于立方晶系的膨胀系数 α 各向同性，对于所有衍射线的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 是相同的. 因此，只要摄取相差150～200℃的两张衍射照片，如果 $\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}$ 为常数，就可以很容易地判断该新相属立方晶系.

5.2.2　单轴晶系

1. 四方晶系

$$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta=\frac{\frac{h^2+k^2}{a^2}\cdot\frac{\Delta a}{a}+\frac{l^2}{c^2}\cdot\frac{\Delta c}{c}}{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}} \tag{5.3}$$

四方晶系的 x 轴向与 z 轴向的线膨胀系数分别为

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_a = \alpha_{(100)} = \alpha_{(010)} = \frac{1}{a}\frac{\Delta a}{\Delta T} \\ &\frac{\Delta a}{a} = \alpha_a \cdot \Delta T \\ &\alpha_c = \alpha_{(001)} = \frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta T} \\ &\frac{\Delta c}{c} = \alpha_c \cdot \Delta T \end{aligned}\right\} \tag{5.4}$$

因此,对于($hk0$)和($00l$)的衍射线分别为

$$\left.\begin{aligned} -\cot\theta_{hk0} \cdot \Delta\theta_{hk0} = \alpha_a \cdot \Delta T \\ -\cot\theta_{00l} \cdot \Delta\theta_{00l} = \alpha_c \cdot \Delta T \end{aligned}\right\} \tag{5.5}$$

而对于(hkl)的衍射线,则为

$$-\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl} = \left(\frac{\dfrac{h^2+k^2}{a^2}\alpha_a + \dfrac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\dfrac{h^2+k^2}{a^2} + \dfrac{l^2}{c^2}}\right) \cdot \Delta T \tag{5.6}$$

2. 六角晶系(包括三角晶系用六角坐标表示) 在不同温度下,不同面指数的衍射线的位移分别为

$$\left.\begin{aligned} -\cot\theta_{hk0} \cdot \Delta\theta_{hk0} = \alpha_a \cdot \Delta T \\ -\cot\theta_{00l} \cdot \Delta\theta_{00l} = \alpha_c \cdot \Delta T \end{aligned}\right\} \tag{5.7}$$

$$-\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl} = \left(\frac{\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2}\alpha_a + \dfrac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \dfrac{l^2}{c^2}}\right) \cdot \Delta T \tag{5.8}$$

由于四方和六角晶系晶体的热膨胀系数各向异性,$\alpha_a \neq \alpha_c$. 当 $\alpha_a > \alpha_c$ 时,则

$$|\cot\theta_{hk0} \cdot \Delta\theta_{hk0}| > |\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl}| > |\cot\theta_{00l} \cdot \Delta\theta_{00l}|$$

当 $\alpha_a < \alpha_c$ 时,有

$$|\cot\theta_{00l} \cdot \Delta\theta_{00l}| > |\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl}| > |\cot\theta_{hk0} \cdot \Delta\theta_{hk0}|$$

因此,如果所得的各衍射线的位移 $\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 不尽相同,但其中有二组二条以上的衍射线的位移 $\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 值是相同的,同时其他衍射线的 $\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 值又介于这两组之间的话,则很可能晶体属于单轴晶系(四方、三角、六角晶系).

表 5.1 列出的是 Zn 在相差 150℃,直径为 80mm 时的德拜-谢乐照相机 Cu$K\alpha$ 衍射所得结果.

在表 5.1 中,1)为 $\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 最大者,出现 3 次;2)为$\cot\theta \cdot \Delta\theta$最小者,出现 3 次;其余的 $\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 值介于这二者之间,可见该试样应属于中级晶系. 从表 5.1 中

还可看出，当试样的线膨胀系数相差较大时，摄取两张衍射照片的温差可适当地减小. 如果试样的线膨胀系数相差较小，则应适当加大两次照相温度的差别.

表 5.1　Zn 在相差 150℃部分衍射结果

衍射线位移量/mm	辐　射	$\cot\left(\theta+\frac{\Delta\theta}{2}\right)\Delta\theta/10^{-3}$	*hkl*
1.19	Cu$K\alpha$	9.14[1]	002
0.30	Cu$K\alpha$	2.15[2]	100
0.54	Cu$K\alpha$	3.40	101
1.11	Cu$K\alpha$	5.40	102
1.89	Cu$K\alpha$	6.76	103
0.61	Cu$K\alpha$	2.16[2]	110
2.90	Cu$K\alpha$	9.14[1]	004
1.30	Cu$K\alpha$	3.72	112
0.77	Cu$K\alpha$	2.16[2]	200
0.95	Cu$K\alpha$	2.51	201
{3.00 3.01	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	7.53	104
{1.48 1.48	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	3.40	202
{5.08 5.09	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	8.02	105
{3.78 3.81	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	5.90	114
{4.77 4.84	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	5.40	204
{9.35 9.53	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	9.13[1]	006

注：1）在 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 最大值，出现 3 次；2）为 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 最小值，出现 3 次.

5.2.3　正交晶系

当温差为 ΔT 时，$(h00)$，$(0k0)$，$(00l)$ 和 (hkl) 衍射线的位移量分别为

$$\left.\begin{aligned}-\cot\theta_{h00}\cdot\Delta\theta_{h00}&=\alpha_a\Delta T\\-\cot\theta_{0k0}\cdot\Delta\theta_{0k0}&=\alpha_b\Delta T\\-\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}&=\alpha_c\Delta T\end{aligned}\right\}\tag{5.9}$$

和

$$-\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}=\left(\frac{\frac{h^2}{a^2}\alpha_a+\frac{k^2}{b^2}\alpha_b+\frac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}\right)\cdot\Delta T\tag{5.10}$$

在这种情况下，可出现三组相同的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值和介于它们之间的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值.

对于单斜晶系和三斜晶系虽然原则上也可以用热膨胀系数的各向异性来判

断. 但由于轴间夹角 α,β,γ 也随温度而变化,从每一条衍射线 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值,难以看出其存在的规律性,判断其所属的这类晶系比较困难.

当待标定的物质被确定其所属的晶系后,就可着手采用相应的方法对其衍射图谱进行指标化.

§5.3　立方晶系面指数标定法[11]

5.3.1　$\sin^2\theta$(或 d^2)比值法

这一方法仅适用于立方晶系. 对于立方晶系

$$\frac{1}{d_i^2}=\frac{h_i^2+k_i^2+l_i^2}{a^2}=\frac{N_i}{a^2}\quad(i=1,2,\cdots,n)$$

$$\frac{d_1^2}{d_i^2}=\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}=\frac{N_i}{N_1}\tag{5.11}$$

式中 d_1 是第一条衍射线的面间距,d_i 是第 i 条衍射线的面间距.

从式(5.11)可见,对于立方晶系,一系列衍射线的 $\sin^2\theta_i$(或 d_i^2)对第一条衍射线 $\sin^2\theta_1$(或 d_1^2)的比值将等于一系列可能有的面指数(hkl)平方和对第一条衍射线面指数平方和的比值. 因此可以从 $\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}\left(\text{或}\frac{d_1^2}{d_i^2}\right)$ 的比值来标定立方晶系衍射线的面指数.

表5.2列出的是立方晶系 N_i/N_1 的比值表,表中包括第一条衍射线属于(100),(110),(111),(200),(210),(211),(220),(300)和(221),(310),(311),(222),(320),(321),(400)的比值. 把实验结果和表5.2比值相比较,如待测相属于立方晶系,即可把衍射线指标化. 但有时由于低角度的衍射线受偏心和吸收因数的影响较大,产生较大的误差,可能造成 N_i/N_1 的实测比值随着衍射角的增加愈偏离表5.2值,在这种情况下可采取分段指标化法,可选择较高角度的衍射线作为基准进行计算.

表5.3列出的是 $MgAl_2O_4$ 尖晶石的衍射数据,把表5.3的 d_1^2/d_i^2 值与表5.2相比较时就可以发现,当第一条衍射线标定为(111)时,其他的衍射线也就可以获得指标化. 由此可见,这一方法即使第一条衍射线不属于(100)的大点阵常数的立方晶系,也是十分容易成功指标化的.

5.3.2　计算尺法

计算尺上部的 A 尺的刻度读数和下部 D 尺的刻度读数的平方成正比,即 D 尺上读数的平方根可在对应的 A 尺上读出,计算尺中部可移动的 C 尺是倒数尺, 其

表 5.2　立方晶系可能有的面指数(*hkl*)平方和的比值 N_i/N_1

hkl	点阵类型	100 (1)	110 (2)	111 (3)	200 (4)	210 (5)	211 (6)	220 (8)	300 221 (9)	310 (10)	311 (11)	222 (12)	320 (13)	321 (14)	400 (16)
100		1													
110	*I*	2	1												
111	*F*	3	1.5	1											
200	*I*,*F*	4	2	1.33	1										
210		5	2.5	1.67	1.25	1									
211	*I*	6	3	2	1.5	1.2	1								
220	*I*,*F*	8	4	2.67	2	1.6	1.33	1							
300,221		9	4.5	3	2.25	1.8	1.5	1.12	1						
310	*I*	10	5	3.33	2.5	2	1.67	1.25	1.11	1					
311	*F*	11	5.5	3.67	2.75	2.2	1.83	1.37	1.22	1.10	1				
222	*I*,*F*	12	6	4	3	2.4	2	1.5	1.33	1.20	1.09	1			
320		13	6.5	4.33	3.25	2.6	2.17	1.62	1.44	1.30	1.18	1.08	1		
321	*I*	14	7	4.67	3.5	2.8	2.33	1.75	1.56	1.40	1.27	1.17	1.08	1	
400	*I*,*F*	16	8	5.33	4	3.2	2.67	2	1.78	1.60	1.45	1.33	1.23	1.14	1
410,322		17	8.5	5.67	4.25	3.4	2.83	2.12	1.89	1.70	1.55	1.42	1.31	1.21	1.06
411,330	*I*	18	9	6	4.5	3.6	3	2.25	2.00	1.80	1.64	1.50	1.38	1.29	1.13
331	*F*	19	9.5	6.33	4.75	3.8	3.17	2.37	2.11	1.90	1.73	1.58	1.46	1.36	1.18
420	*I*,*F*	20	10	6.67	5	4	3.33	2.5	2.22	2.00	1.82	1.67	1.54	1.43	1.25
421		21	10.5	7	5.25	4.2	3.5	2.62	2.33	2.10	1.91	1.75	1.62	1.50	1.31
332	*I*	22	11	7.33	5.5	4.4	3.67	2.75	2.44	2.20	2.00	1.83	1.69	1.57	1.38
422	*I*,*F*	24	12	8	6	4.8	4	3	2.67	2.40	2.18	2.00	1.85	1.71	1.50
500,430		25	12.5	8.33	6.25	5	4.17	3.12	2.78	2.50	2.27	2.08	1.92	1.79	1.56
510,431	*I*	26	13	8.67	6.5	5.2	4.33	3.25	2.89	2.60	2.36	2.17	2.00	1.86	1.63
511,333	*F*	27	13.5	9	6.75	5.4	4.5	3.37	3.00	2.70	2.45	2.25	2.08	1.93	1.69
520,432		29	14.5	9.67	7.25	5.8	4.83	3.62	3.22	2.90	2.64	2.42	2.23	2.07	1.81
521	*I*	30	15	10	7.5	6	5	3.75	3.33	3.00	2.73	2.50	2.31	2.14	1.88
440	*I*,*F*	32	16	10.67	8	6.4	5.33	4	3.56	3.20	2.91	2.67	2.46	2.29	2.00
522,441		33	16.5	11	8.25	6.6	5.5	4.12	3.67	3.30	3.00	2.75	2.54	2.36	2.06
530,433	*I*	34	17	11.33	8.5	6.8	5.67	4.25	3.78	3.40	3.09	2.83	2.62	2.43	2.13
531	*F*	35	17.5	11.67	8.75	7	5.83	4.37	3.89	3.50	3.18	2.92	2.69	2.50	2.19
600,442	*I*,*F*	36	18	12	9	7.2	6	4.5	4.00	3.60	3.27	3.00	2.76	2.57	2.25
610		37	18.5	12.33	9.25	7.4	6.17	4.62	4.11	3.70	3.36	3.08	2.85	2.64	2.31
611,532	*I*	38	19	12.67	9.5	7.6	6.33	4.75	4.22	3.80	3.45	3.17	2.92	2.71	2.38
620	*I*,*F*	40	20	13.33	10	8	6.67	5	4.44	4.00	3.64	3.33	3.08	2.86	2.50
(443,621 540)		41	20.5	13.67	10.25	8.2	6.83	5.12	4.56	4.10	3.73	3.42	3.15	2.93	2.56
541	*I*	42	21	14	10.5	8.4	7	5.25	4.67	4.20	3.82	3.50	3.23	3.00	2.63
533	*F*	43	21.5	14.33	10.75	8.6	7.17	5.37	4.78	4.30	3.91	3.58	3.31	3.07	2.69
622	*I*,*F*	44	22	14.67	11	8.8	7.33	5.5	4.89	4.40	4.00	3.67	3.38	3.14	2.75
630,542		45	22.5	15	11.25	9	7.5	5.62	5.00	4.50	4.09	3.75	3.46	3.21	2.81
631	1	46	23	15.33	11.50	9.2	7.67	5.75	5.11	4.60	4.18	3.83	3.54	3.29	2.88

注：*I* 为体心点阵出现的面指数；*F* 为面心点阵出现的面指数；括号(　)中的数字为 $N_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$.

表 5.3 尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的粉末衍射数据

2θ(obs)/(°)	d/Å	d_1^2/d^2	hkl	N	a(calc)/Å
19.02(α)	4.6658	1	111	3	8.0814
31.30(α)	2.8577	2.666	220	8	8.0828
36.894(α)	2.4365	3.667	311	11	8.0810
44.84(α)	2.0212	5.329	400	16	8.0848
55.702(α)	1.6501	7.994	422	24	8.0838
59.427(α)	1.5553	8.999	511/333	27	8.0816
65.287(α)	1.4291	10.659	440	32	8.0842
68.736(α)	1.3656	11.673	531	35	8.0790
74.19(α)	1.2781	13.327	620	40	8.0834
77.388(α)	1.2331	14.317	533	43	8.0860
82.691(α)	1.1670	15.984	444	48	8.0852
85.78(α)	1.1327	16.968	711/551	51	8.0891
{94.171(α_1)	1.0517	19.678	731/553	59	8.7826
94.451(α_2)	1.0520				8.0806
{99.37(α_1)	1.0102	21.337	800	64	8.0816
99.72(α_2)	1.0101				8.0808
{107.92(α_1)	0.95257	23.994	822/660	72	8.0828
108.327(α_2)	0.95248				8.0821
{111.26(α_1)	0.93318	24.995	751/555	75	8.0816
111.656(α_2)	0.93330				8.0826
{116.944(α_1)	0.90365	26.665	840	80	8.0825
117.45(α_2)	0.90345				8.0807
{120.50(α_1)	0.88719	27.667	911/753	83	8.0827
121.074(α_2)	0.88686				8.0797
{130.744(α_1)	0.84733	30.321	931	91	8.0836
131.366(α_2)	0.84734				8.0831
{138.028(α_1)	0.82497	31.987	844	96	8.0830
138.785(α_2)	0.82495				8.0828

注：$N=h^2+k^2+l^2$；$a=d\sqrt{N}$.

刻度为 D 尺读数的倒数，将实验所得的一系列 d 值将其标在 C 尺上. 移动 C 尺使 A 尺上(1)与 C 尺上第一条衍射线 d_1 对齐，如果 $d_2, d_3, \cdots, d_n$ 与 A 尺的 2,3,⋯, n 重合，则该物质属于简单立方点阵. 如不符合，然后我们可以移动 C 尺，让 d_1 与 A 尺的(2)对齐，如果 $d_2, d_3, \cdots, n$ 与 A 尺的 4,6,8, ⋯重合，则该物质属于体心立方点阵，如果也不符合，则可尝试 d_1 值与 A 尺上(3)对齐，如果 $d_2, d_3, \cdots$ 与 A 尺的 4,8,11,12, ⋯重合，则该物质属于面心立方点阵. 如果都不符合，则 d_1 需假设属于更高(hkl)的衍射线，继续尝试. 但应该注意的是有些面指数由于强度弱，在实验中没被观察到.

5.3.3　经验判断法

立方晶系对于有经验的工作者，可根据衍射线的分布情况和不同类型立方晶系的粉末衍射花样（如图 5.1 所示），目视就可以判断.

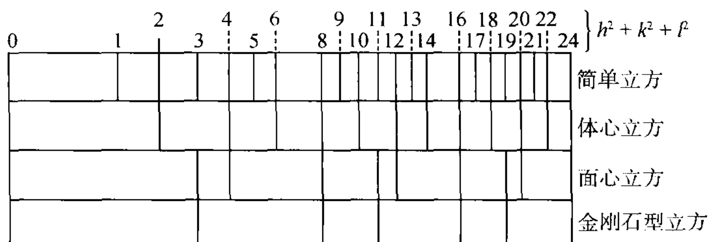


图 5.1　不同类型立方晶系粉末衍射花样示意图

§5.4　标定面指数的图解法

平面图解法在一般情况下适用于具有两个独立的点阵常数 a 与 c 的中级晶系，即四方晶系和六角晶系，图解法大多数是根据不同晶系的二次式的布拉格方程式或其对数形式进行图解标定.

5.4.1　赫耳-戴维（Hull-Davey）图解法[12]

对于四方和六角晶系，其面间距 d 与点阵常数 a，c 和晶面指数 hkl 的关系式分别为

四方晶系

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}=\frac{1}{a^2}\left(h^2+k^2+\frac{l^2a^2}{c^2}\right)$$

取对数形式

$$\lg d=\lg a-\frac{1}{2}\lg\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2a^2}{c^2}\right] \tag{5.12}$$

六角晶系

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$$
$$=\frac{1}{a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2a^2}{c^2}\right]$$

取对数形式

$$\lg d=\lg a-\frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2a^2}{c^2}\right] \tag{5.13}$$

赫耳-戴维面指数标定图对于四方晶系横坐标轴取

$$\lg d = -\frac{1}{2}\lg[(h^2+k^2)+l^2/(c^2/a^2)]$$

六角晶系横坐标为

$$\lg d = -\frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2/(c^2/a^2)\right]$$

其纵坐标均为 c/a. 图 5.2 是四方晶系的赫耳-戴维面指数标定图. 常数项 $\lg a$ 是可变化的,绘制图表时可以取任意值,例如 0. 标定的方法是将实验所得的 d 值,按赫耳-戴维图相同的对数尺度画在透明纸上,然后使透明纸条与横坐标平行,上下、左右移动,使所有的实验点与赫耳-戴维图上的曲线全部重合,就可直接从图表上得出各衍射的面指数和近似的轴比 c/a,而后可根据衍射线准确的布拉格角和相应面指数(hkl),计算出准确的点阵常数 a, c 和轴比 c/a. 图 5.2 是 KH_2PO_4 标定衍射线面指数的示例,从图上查出轴比 c/a 约为 0.94,并同时获得不同衍射线的面指数.

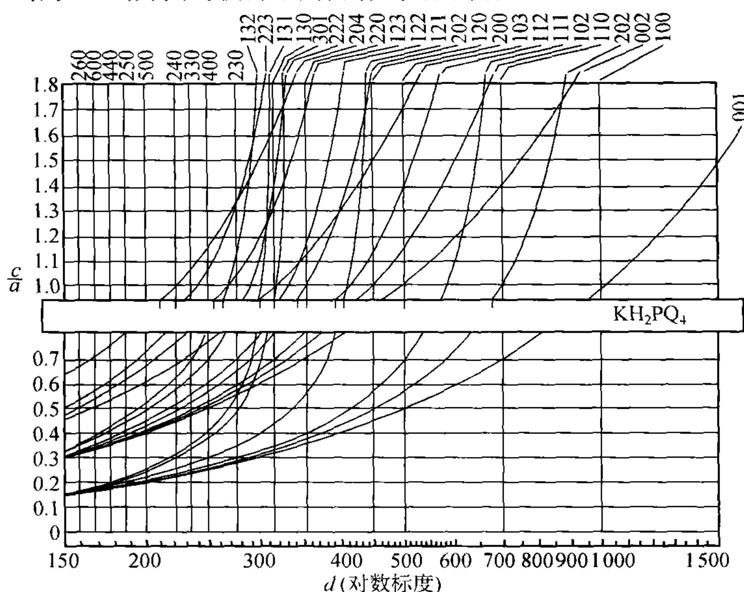


图 5.2　四方晶系赫耳-戴维面指数标定图

5.4.2　布恩(Bunn)图解法[13]

从图 5.2 可见,赫耳-戴维图表在高面指数的曲线十分拥挤,使标定工作不便,为克服这一困难,布恩设计了另一种图表. 对于四方晶系,其纵坐标,取

$$\lg d = -\frac{1}{2}\lg\{(h^2+k^2-l^2)+l^2[1+1/(c^2/a^2)]\} \tag{5.14}$$

对于六角晶系,取

$$\lg d = -\frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2 - l^2) + l^2\left(\frac{4}{3} + \frac{1}{(c^2/a^2)}\right)\right] \qquad (5.15)$$

横坐标改为 c/a 的对数标尺. 四方晶系的布恩面指数标定图表如图 5.3 所示. 用布恩图表进行指标化工作时,其步骤与利用赫耳-戴维图表的方法相同,但此时标有 lg$d$ 实验值的透明纸与纵坐标保持平行.

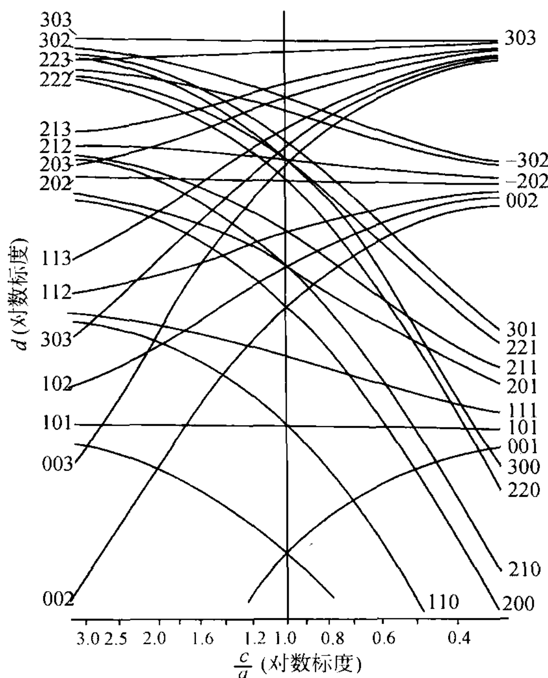


图 5.3　四方晶系布恩面指数标定图

5.4.3　平行线图解法[14]

中级晶系的二次式布拉格方程式为

$$\sin^2\theta_i = Am_i + Cn_i \qquad (5.16)$$

对于四方晶系,式中 $A = \lambda^2/4a^2$, $m_i = h_i^2 + k_i^2$, $C = \lambda^2/4c^2$, $n_i = l_i^2$. 对于六角晶系,式中 $A = \lambda^2/3a^2$, $m_i = h_i^2 + h_ik_i + k_i^2$, $C = \lambda^2/4c^2$, $n_i = l_i^2$.

作一直角坐标图,纵坐标取 $\sin^2\theta$ 值(任意单位),横坐标为 m_i(任意单位),一般情况下,取低角度的 10 条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值就够了. 从每个 $\sin^2\theta$ 值引出一组垂直于纵坐标的直线,从横坐标所有可能的 m_i 值(对于四方晶系为 1,2,4,5,8,9,10,…;对于六角晶系为 1,3,4,7,9,…)引出垂直于横坐标的直线,两组平行线相

交. 用毫米坐标纸作平行图比较方便. 表 5.4 是 CuKα 辐射六角纤锌矿型 ZnO 衍射数据,图 5.4 是平行线图解法示例.

从式(5.16)可见,在 $\sin^2\theta$ 值中,凡是 l 值相同的一组衍射线,其 $\sin^2\theta$ 与 m_i 呈线性关系. 直线的斜率为 A,连接相同 l 的所有直线都是相互平行的,其纵坐标截距为 Cl_i^2. 当 $l=0$ 时,直线通过原点;$l=1$,纵坐标截距为 C; $l=2$,截距为 $4C$;$l=3$,戴距为 $9C$,…. 其截距与 l 值的平方成正比.

表 5.4　六角纤锌矿型 ZnO 的粉末衍射数据,CuKα 辐射

序号	$2\theta/(°)$	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	hkl
1	31.79	0.2739	0.0750	100
2	34.43	0.2959	0.0876	002
3	36.28	0.3113	0.0969	101
4	47.56	0.4032	0.1626	102
5	56.64	0.4744	0.2251	110
6	62.88	0.5216	0.2721	103
7	66.43	0.5478	0.3001	200
8	67.99	0.5591	0.3126	112
9	69.14	0.5674	0.3220	201
10	72.59	0.5919	0.3503	004
11	81.22	0.6509	0.4237	113,104

对于($hk0$)衍射线,$\sin^2\theta$ 与 m_i 的关系直线通过原点. 原点与实验点的联线可能有很多,如图 5.5(a)中的 a, b, c, d,…,但其中只有一条属于($hk0$)的衍射线. 在通常情况下,对于中级晶系,($hk0$)衍射线是比较多的,所以首先要选择通过实验点最多的联线进行尝试,如图 5.5(a)中的 b 直线通过三个实验点. 同时,第一线条衍射线 $\sin^2\theta_1$ 被指标化为(100),其他两条衍射线 $\sin^2\theta_5$ 和 $\sin^2\theta_7$ 相应面指数为(110)和(200),这是比较合理的. 如果取图 5.5(a)中的 a 直线为($hk0$)的衍射线,则 $\sin^2\theta_2$ 和 $\sin^2\theta_{10}$ 的面指数分别为(100)和(200),而第一条衍射线 $\sin^2\theta_1$ 则必然属($00l$)衍射线,通过第一条衍射线与图 5.5(a)中的 a 线的平行线,l 值势必很大,否则第三条衍射线难以标定,因此是不可取的. 图 5.5(a)的 c 直线只通过一个实验点,一般说来可能性是比较小的. 取图 5.5(a)的 d 直线作为($hk0$)衍射线时,将发生与图 5.5(a)的 a 直线作为($hk0$)衍射线时同样的困难.

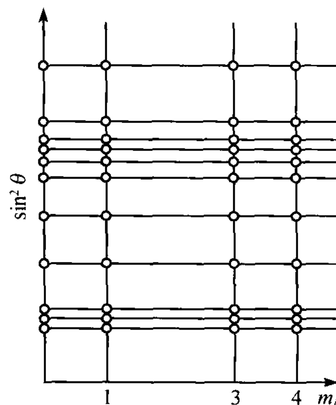


图 5.4　六角晶系平行线指标化图示例

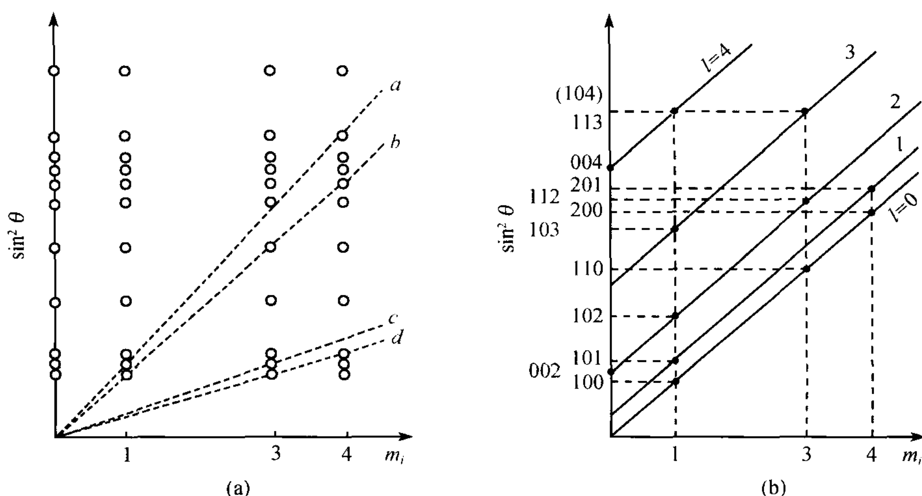


图 5.5　六角晶系平行线指标化图解法示例

(a)$(hk0)$衍射线的选择;(b) 全部衍射线的指标化结果

综上分析,图 5.5(a)中的 b 直线作为$(hk0)$的衍射线时,将第二条衍射线面指数假设为$(00l)$,通过第三条衍射线并平行于 b 直线的直线($\sin^2\theta_9$ 在此直线上)在纵坐标上的截距正好为 $\sin^2\theta_2$ 的$\frac{1}{4}$. $\sin^2\theta_{10}$的 1/16,如图 5.5(b)所示. 因此通过 $\sin^2\theta_3$ 和 $\sin^2\theta_9$ 的联线,其 l 可能为 1,通过 $\sin^2\theta_2$ 的平行线($\sin^2\theta_4$ 和 $\sin^2\theta_8$ 在此直线上),其 l 可能为 2,$\sin^2\theta_{10}$可能为(004),这样就可以确定式(5.16)中的 A 与 C 值. 如果正确的话,就很容易把其他衍射线全部指标化,如果未能标定全部衍射线,则进行新的尝试.

5.4.4　三线图解法[15]

对于中级晶系如果准确测定了 $\sin^2\theta_i$ 值,衍射线的指标化在数学问题上就是求解一组联立方程式

$$\left.\begin{aligned} m_1A + n_1C - \sin^2\theta_1 &= 0 \\ m_2A + n_2C - \sin^2\theta_2 &= 0 \\ &\vdots \\ m_iA + n_iC - \sin^2\theta_i &= 0 \\ &\vdots \\ m_NA + n_NC - \sin^2\theta_N &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{5.17}$$

式中 N 是所观察到的衍射线总数,m_i,n_i 都是未知的,但它们都是正整数或零,A 与

C 是待测定的常数,式(5.17)在 $A-C$ 空间代表着一簇直线,这些直线称为条件直线,在 $A(x)$,$C(y)$ 坐标轴上的截距分别为

$$\left.\begin{aligned} x_i &= \sin^2\theta_i/m_i \\ y_i &= \sin^2\theta_i/n_i \end{aligned}\right\} \tag{5.18}$$

原则上指标化时,所选用的 $\sin^2\theta_i$ 值愈多,结果愈可靠,但条件直线将会十分密集,难以辨认,通常取前三条各自独立的衍射线,低角度衍射线的指数一般是包括 0 的小整数(除层状结构外). 独立的含义是指这三条线 $\sin^2\theta$ 值不含有 $\sin^2\theta_i = n\sin^2\theta_i$ 或 $\sin^2\theta_3 = \sin^2\theta_1 + \sin^2\theta_2$ 的关系,因此在坐标轴上可以得到三簇截距 (x_1, y_1),(x_2, y_2),(x_3, y_3). 每一簇截距,m_i 和 n_i 按晶体所属的晶系各取包括 0 在内的一切可能简单正整数,然后连接每一 x_i 到所有的 y_i,连接每一 y_i 到所有的 x_i,由此而形成若干簇条件直线. 这些直线应包括相当于 $m_i=0$ 和 $n_i=0$ 的直线,即平行于 A 轴及 C 轴的直线. 由于这些图表不是通用的,系根据实验测得数据制作的. 为了避免混淆起见,在计算机上对应于三个不同 $\sin^2\theta$ 值的条件直线各用三种不同的颜色,如黄、绿、红来表示.

如果在 $A-C$ 空间存在着不同颜色的三条条件直线的交点,那么这一点就代表所选择的三条低角度衍射线的三个联立方程式的共解. 晶胞参数和衍射线指数由此而同时决定.

由于实验存在误差和选用只有前三条衍射线(三个联立方程),三条条件直线的交点有可能不只一个,这些交点中只有处在等原子曲线上的点才是具有物理意义的解.

等原子曲线是一系列代表晶胞中含有某一整数的化合式单位 Z 的曲线. 如 V 是晶胞的体积,M 是化合式量,则晶体的密度 ρ 为

$$\rho = ZMm_0/V \tag{5.19}$$

式中 m_0 是单位原子量的质量(1.66×10^{-24}g). 对于四方晶系,$V=\lambda^3/(8A\sqrt{C})$;对于六角晶系 $V=\lambda^3/(4A\sqrt{3C})$. 因此

$$A^2C = K(\rho\lambda^3/Mm_0Z)^2 \tag{5.20}$$

其中,四方晶系 $K=1/64$,六角晶系 $K=1/48$.

由此可见,在 $A-C$ 空间,如果取不同的 Z 值,按式(5.20)可依次画出一系列等原子曲线,如果条件直线的交点是物理点,则这一点必然落在一条等原子曲线上.

以 Zn 为例,用 Cu$K\alpha$ 辐射,所得的衍射数据经内标校正,见表 5.5 的第三列.

取前三条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值作条件直线. 表 5.6 是 Zn 的条件直线在 $A-C$ 轴上的截距. 图 5.6 是整个图解图,为明晰起见,相当 $m_i=4$ 的三簇条件直线在图上没有标出,条件直线分别以实线、点划线和短划线示出. 等原子曲线是按 Zn 的密度 $\rho=7.134\text{g/cm}^3$,原子量 $M=63.58$ 计算绘制的.

表 5.5　Zn 部分衍射线的 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值的比较

λ	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{cor}$	$\sin^2\theta_{calc}$
Cu$K\alpha$	0 0 2	0.09742	0.09750
α	1 0 0	0.11169	0.11159
α	1 0 1	0.13608	0.13595
α	1 0 2	0.20897	0.20907
α_1	1 0 3	0.33043	0.33040
α_1	1 1 0	0.33427	0.33420
α_1	2 0 1	0.47013	0.46993
α_1	2 1 1	0.80411	0.80413
α_1	2 1 2	0.87702	0.87713

从图 5.6 可见，条件直线的交点有 F 和 G 两点，并各处于等原子曲线上，这两点都应该是可能的. F 代表包含两个原子的晶胞，G 则代表包含 6 个原子的晶胞，在这两种情况下，这三条线的面指数以及相应的 A 与 C 值列在表 5.7 中.

F 和 G 实际上是等同的，从图 5.7 可见，把 F 沿 z 轴转动$\frac{\pi}{2}$就得到 G，x 轴就变成 $\sqrt{3}a$，结果晶胞体积增加了 3 倍. 由于 F 是最小的晶胞，所得的 $a=2.6648\text{Å}$，$c=4.9378\text{Å}$，计算结果见表 5.5 第四列，足以解释整个粉末衍射照片. 因此，无需考虑 $Z=6$ 的结果.

表 5.6　条件直线在 $A(x)$，$C(y)$ 坐标轴上的截距

m_i	x_1	x_2	x_3	n_i	y_1	y_2	y_3
0	∞	∞	∞	0	∞	∞	∞
1	0.0974	0.1117	0.1361	1	0.0974	0.1117	0.1361
3	0.0325	0.0372	0.0454	4	0.0244	0.0279	0.0340
4	0.0244	0.0279	0.0340				

表 5.7　物理点的 (A,C) 值和相应的衍射线指数

$\sin^2\theta_i$	$(hkl)_F$	$(hkl)_G$
0.09742	0 0 2	0 0 2
0.11169	1 0 0	1 1 0
0.13608	1 0 1	1 1 1
A	0.11169	0.03723
C	0.02435	0.02435

这一标定面指数的图解法推广于正交晶系与单斜晶系，见参考文献[16]. 但很难得到实际应用，因为无法在平面上进行三维空间的图解，从而它只能处理一些特殊的情况.

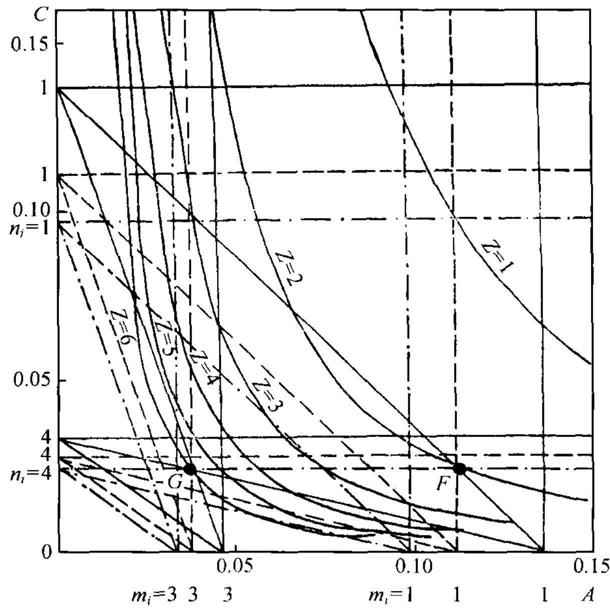


图5.6　三线图解法图示

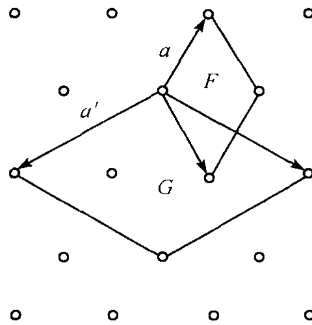


图5.7　Zn的F与G两种晶胞关系

§5.5　标定面指数的解析法

对于有三个以上参数的低级晶系,用图解法标定粉末衍射线的面指数是十分困难的,通常用解析法求解.

5.5.1　赫西-利普森(Hesse-Lipson)解析标定法[17,18]

赫西-利普森解析法可以比较方便地标定双参数(四方或六角晶系)和三参数(正交晶系)的粉末衍射花样. 其原理是基于 $\sin^2\theta$ 实验值之间的差值 $\Delta\sin^2\theta_{ij}$ =

$\sin^2\theta_j - \sin^2\theta_i$ 出现的频度和找出各差值之间所存在的整数比关系. 这一方法用于中级晶系是十分容易的,用于正交晶系虽然比较麻烦,但仍然是有效的. 现以正交晶系为例,对赫西-利普森解析标定法进行说明.

对于正交晶系,为书写方便,令 $q_{hkl} = \sin^2\theta_{hkl}$, 有

$$q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \tag{5.21}$$

式中 $A = \lambda^2/4a^2, B = \lambda^2/4b^2, C = \lambda^2/4c^2$

$$\left.\begin{aligned}
q_{hkl} &= q_{h00} + q_{0k0} + q_{00l} = q_{hk0} + q_{00l} \\
&= q_{h00} + q_{0kl} = q_{0k0} + q_{h0l} = \cdots \\
q_{1kl} - q_{0kl} &= q_{100}, \\
q_{2kl} - q_{0kl} &= 4q_{100}, \\
q_{3kl} - q_{0kl} &= 9q_{100}, \cdots \\
q_{h1l} - q_{h0l} &= q_{010}, \\
q_{h2l} - q_{h0l} &= 4q_{010}, \\
q_{h3l} - q_{h0l} &= 9q_{010}, \cdots \\
q_{hk1} - q_{hk0} &= q_{001}, \\
q_{hk2} - q_{hk0} &= 4q_{001}, \\
q_{hk3} - q_{hk0} &= 9q_{001}, \cdots \\
&\vdots
\end{aligned}\right\} \tag{5.22}$$

由此可见,在 $\sin^2\theta$ 实验观察值之间的差值 Δq_{ij} 如果出现的频度较高,且出现频度高的差值之间相互又是整数关系,同时这些差值在衍射线的 q 值中又存在的话,则这些数值很可能相应于面指数为($h00$),($0k0$)或($00l$)的 $\sin^2\theta$ 值,特别是 $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$或 $\sin^2\theta_{001}$ 的值.

从差值中所得出的可能的 A,B,C 值,还应该从衍射线所出现的数目来估计一下所得结果是否合理. 粉末衍射相出现的衍射线数目与倒易空间内可能有的倒易点数目有关,倒易点数目近似等于半径为 σ(σ 为倒易矢量,$\sigma_{hkl} = 1/d_{hkl}, \sigma = 2q^{1/2}/\lambda$)的倒易球体积除以倒易单胞体积 V^* 的商,如所收集的最大衍射角的 q 值为 q_m,则其倒易球相应的半径为

$$\sigma_m = 2q_m^{1/2}/\lambda$$

因此,半径为 σ_m 的倒易球体积 V 为

$$V = \frac{4}{3}\pi\sigma_m^3 = \frac{4\pi}{3}(2q_m^{1/2}/\lambda)^3 = \frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2} \tag{5.23}$$

可能有的倒易点数目为

$$V/V^* = \frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2}/V^* \tag{5.24}$$

实际上,在粉末衍射照片上的衍射线数目要少于这个数目,这是因为衍射线的数目还要受到多重性因子、空间群的系统消光和原子排列的偶然消光因素等的影

响,这些因素对于不同的结构是不一样的. 一般情况下,对于正交晶系,反射的多重性因子使衍射线数目减少约 8 倍. 由于空间群的系统消光和原子排列的偶然消光约减少 2 倍,因此对于正交晶系,这些因素的综合效果可考虑用因子 1/16 来表示,于是可以预计衍射角小于 q_m 的衍射线的数目 N_m 大致为[18]

$$N_m \approx \frac{1}{16} \cdot \frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2} \cdot \frac{1}{V^*} \approx \frac{2\pi}{3\lambda^3} \frac{q_m^{3/2}}{V^*} \tag{5.25}$$

由于正交晶系 $V^* = 1/abc = 8\sqrt{ABC}/\lambda^3$,如果 A,B,C 具有相同的量级,则

$$N_m \approx \frac{2\pi}{3} \frac{q_m^{3/2}}{8A^{3/2}} \tag{5.26}$$

因此

$$A \approx \frac{0.4q_m}{N_m^{2/3}} \tag{5.27}$$

用解析法标定正交晶系粉末衍射线面指数的方法大致上包括下面几个步骤:找出出现几率大的衍射线 $\sin^2\theta$ 差值 Δq;挑选比例为 1:4:9 等等的 Δq 数值组;根据衍射线的数目估计晶胞大小. 随后分析衍射线的 $\sin^2\theta$ 值间的相互关系,提出可取的 A,B,C 值,反复尝试使计算结果与实验观察值相符合. 这个分析尝试过程的长短取决于问题的难易和工作者的经验以及个人的创造能力.

表 5.8 是未知正交晶系的粉末衍射花样,经内标校正的 $\sin^2\theta(q)$ 实测值. 其中前 17 条衍射线的差值示例见表 5.9. 表 5.9 中 $\sin^2\theta$ 实验值后的第一列是 $\sin^2\theta_1$ 与 $\sin^2\theta_2, \sin^2\theta_3, \sin^2\theta_4, \cdots$ 的差值,第二列是 $\sin^2\theta_2$ 与 $\sin^2\theta_3, \sin^2\theta_4, \cdots$ 的差值,余类推.

表 5.8 未知正交晶系 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值的比较

No	$\sin^2\theta_{cor}$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	No	$\sin^2\theta_{cor}$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$
1	0.0865	0 1 1	0.08649	15	0.4956	2 2 0	0.49598
2	0.1396	0 2 0	0.13997	16	0.5208	0 3 2	0.52093
3	0.1406	1 0 1	0.14050	17	0.5472	2 2 1	0.54748
4	0.1755	1 1 1	0.17549	18	0.5624	2 0 2	0.56200
5	0.1912	0 2 1	0.19147	19	0.5973	2 1 2	0.59699
6	0.2413	0 1 2	0.24099	20	0.6930	1 2 3	0.69246
7	0.2804	1 2 1	0.28047	21	0.7020	2 2 2	0.70197
8	0.3308	1 1 2	0.32999	22	0.7748	0 3 3	0.77842
9	0.3460	0 2 2	0.34597	23	0.8538	213,142	0.85449,0.85488
10	0.3564	2 0 0	0.35601	24	0.8675	1 3 3	0.86742
11	0.3658	0 3 1	0.36643	25	0.8875	3 1 1	0.88751
12	0.4031	1 3 0	0.40394	26	0.9241	0 5 1	0.92632
13	0.4350	1 2 2	0.43497	27	0.9616	150,024	0.96382,0.96395
14	0.4547	1 3 1	0.45544				

表 5.9　表 5.8 前 17 条衍射线 $\sin^2\theta$ 的差值表

No	$\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.0865																
2	0.1396	0531															
3	0.1406	0541	0010														
4	0.1755	0890	0359	0349													
5	0.1912	1047	0516	0506	0157												
6	0.2413	1548	1017	1007	0658	0501											
7	0.2804	1939	1408	1398	1049	0892	0391										
8	0.3308	2443	1912	1902	1553	1396	0895	0504									
9	0.3460	2595	2064	2054	1705	1548	1047	0656	0152								
10	0.3564	2699	2168	2158	1809	1652	1151	0760	0256	0104							
11	0.3658	2793	2262	2252	1903	1746	1245	0854	0350	0198	0094						
12	0.4031	3166	2635	2625	2276	2119	1618	1227	0723	0571	0567	0473					
13	0.4350	3485	2954	2944	2595	2438	1937	1546	1044	0892	0788	0694	0319				
14	0.4547	3682	3151	3141	2792	2635	2134	1743	1239	1087	0983	0889	0516	0197			
15	0.4956	4091	3560	3550	3201	3044	2543	2152	1648	1496	1392	1298	0925	0606	0409		
16	0.5208	4343	3812	3802	3453	3296	2795	2404	1900	1748	1644	1550	1177	0858	0661	0252	
17	0.5472	4607	4076	4066	3717	3560	3056	2668	2164	2012	1908	1814	1441	1122	0925	0616	0264

统计差值出现的频度见图 5.8，即在坐标纸上用水平线的长度代表实验误差，处在同一差值垂直线上的水平线数目即为出现频度.

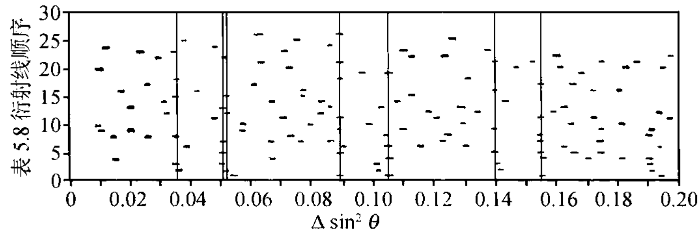


图 5.8　$\sin^2\theta$ 差值出现频度统计图

从图 5.8 可见，出现数目较多的 $\sin^2\theta$ 差值有

$\Delta\sin^2\theta$	出现次数
0.0890	7
0.1548	6
0.1045	5
0.1396	5
0.0350	4
0.0505	4
0.0515	4

继而要从出现频度高的 $\sin^2\theta$ 差值中选取作为轴面衍射的 $\sin^2\theta$. 轴面衍射 $\sin^2\theta$ 选择原则是可能存在它的 4 倍或 9 倍值，再者其数值应该等于或小于第一条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值.

例如在差值中出现次数最多的是0.0890,如作为$\sin^2\theta_{100}$值,则$\sin^2\theta_{200}=4\sin^2\theta_{100}=0.3560$,表5.8中第10条的$\sin^2\theta$为0.3564,因此0.0890作为$\sin^2\theta_{100}$是可取的. 挑选第二个轴面的$\sin^2\theta$值,表5.8中未标定的第一条衍射线的$\sin^2\theta$值为0.0865,第9条$\sin^2\theta$值为0.3460,为第一条的4倍,因而第一条衍射线可考虑作为另一轴面的$\sin^2\theta$. 但当随后挑选第三个轴面的$\sin^2\theta$值时,未能将全部衍射线指标化. 因此,必须重新考虑第二个、第三个轴面的$\sin^2\theta$值,这些轴面的$\sin^2\theta$值必须小于第1条衍射线的$\sin^2\theta$值,在$\sin^2\theta$差值表中,比0.0865值小,出现频度高的有三个,最小的差值是0.0350,其4倍为0.1400,在差值表中出现5次,同时表5.8中第2条的$\sin^2\theta$值为0.1396,因而0.0350作为另一个轴面衍射线的$\sin^2\theta_{010}$是可取的. 因为

$$\sin^2\theta_{100}+\sin^2\theta_{010}=\sin^2\theta_{110}=0.1240$$

$$\sin^2\theta_{220}=4\times0.1240=0.4960$$

即$\sin^2\theta_{100}$与$\sin^2\theta_{010}$加和的4倍为0.4960是第15条衍射线的$\sin^2\theta$值. 至此,第1条衍射线还未被指标化,但可以预计第1条衍射线的面指数不会很大,同时又不是轴面的$\sin^2\theta$值. 由于$\sin^2\theta_{100}$为0.0890,大于第1条衍射线的$\sin^2\theta$值,所以第1条衍射线只能假设为(011). 因此,可尝试的第三个轴面$\sin^2\theta$值. 可假设为

$$\sin^2\theta_{001}=\sin^2\theta_{011}-\sin^2\theta_{010}=0.0865-0.0350=0.0515$$

这个数值作为(001)的$\sin^2\theta$值看来是可取的,因为在差值表中0.0515的数值出现4次,用这些假设的$\sin^2\theta_{100}$,$\sin^2\theta_{010}$和$\sin^2\theta_{001}$值,与式(5.27)所估算的点阵常数比较,如果合理,计算所有可能的(hkl)的$\sin^2\theta$,并与实验值进行比较,如果在实验的误差范围内所有的衍射线均被指标化,则所设定的轴面$\sin^2\theta$是正确的,从而可以计算晶体的点阵常数$a=2.584$Å,$b=4.121$Å,$c=3.397$Å. 不同面指数的$\sin^2\theta$计算值与观察值的比较见表5.8,两者符合得很好. 如果不能指标化全部衍射线,说明其中必有一个以上所设定的轴面的$\sin^2\theta$值不正确,则必须按上述方法重复分析设定,直至所选用的轴面$\sin^2\theta$值能够全部指标化实验结果为止.

5.5.2　伊藤(Ito)解析标定法

伊藤解析法[1,19]标定X射线粉末衍射线面指数时,对晶体的对称性和晶胞大小均未作任何假设. 粉末相的每一条衍射线对应于倒易空间中的一个矢量,三个非共面矢量可作为组成基本单胞的棱边,附加三个矢量确定它们的轴间角,即伊藤法试图用合适的六条粉末衍射确定相应的单胞,而后标定全部衍射线.

在一般情况下,倒易晶胞矢量σ与晶体正空间的晶胞参数$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$(见§1.6)存在着相当复杂的关系,但它与倒易晶胞参数,$a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$的关系则比较简单. 令

$$Q_{hkl}=\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2}\tag{5.28}$$

则对于三斜晶系

$$Q_{hkl} = \sigma_{hkl}^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* \tag{5.29}$$

由任意三个不共面矢量所确定的单胞必须是初基的，因此矢量愈短，所确定的单胞属初基的可能性愈大，通常选定三个最小的 Q 值，假定它们面指数分别为(100)，(010)和(001). 由式(5.29)得

$$Q_{100} = a^{*2},\quad Q_{010} = b^{*2},\quad Q_{001} = c^{*2} \tag{5.30}$$

倒易晶胞的轴间角可以从成对的$(0kl)$和$(0k\bar{l})$，$(h0l)$和$(h0\bar{l})$，以及$(hk0)$和$(\bar{h}k0)$分别求得 α^*，β^*，γ^*.

以$(h0l)$和$(h0\bar{l})$为例，根据式(5.29)可得

$$Q_{h0l} = h^2a^{*2} + l^2c^{*2} + 2hla^*c^*\cos\beta^* \tag{5.31}$$

$$\cos\beta^* = \frac{Q_{h0l} - h^2a^{*2} - l^2c^{*2}}{2hla^*c^*} \tag{5.32}$$

$$Q_{h0\bar{l}} = h^2a^{*2} + l^2c^{*2} - 2hla^*c^*\cos\beta^* \tag{5.33}$$

式(5.31)和(5.33)两式相减得

$$\cos\beta^* = \frac{Q_{h0l} - Q_{h0\bar{l}}}{4hla^*c^*} \tag{5.34}$$

式(5.31)和(5.33)两式相加，得 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$的平均值 Q'_{h0l}

$$Q'_{h0l} = \frac{Q_{h0l} + Q_{h0\bar{l}}}{2} = h^2a^{*2} + l^2c^{*2} \tag{5.35}$$

原则上，如果能够知道 Q_{h0l}，$Q_{h0\bar{l}}$或它们两者，就可以利用式(5.32)，(5,33)，(5,34)求解 β^* 值. 但是，这时候才假设了头三条衍射线为 Q_{100}，Q_{010}和 Q_{001}，其他衍射线的面指数并不知道，因而暂时还无法用一条衍射线的 Q 值，根据式(5,32)或式(5.33)求解 β^* 值. 然而，从式(5.35)可知：Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$的平均值 Q'_{h0l}是可以从 a^{*2}和 c^{*2}值知道的，而 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$两条衍射线又必然对称分布于 Q'_{h0l}(即 $h^2a^{*2}+l^2c^{*2}$)的两边，因此就可以在 Q 值表中围绕 Q'_{h0l}值寻找所对应的 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$值. 寻找 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$值时，一般应该从低面指数开始找，例如从 Q_{101}和 $Q_{10\bar{1}}$开始，但有时候未能找到 Q_{101}和 $Q_{10\bar{1}}$的对称值，如果所选择的基矢是正确的话，那就意味着这一对称值中大概短缺了一个，或两个都系统或偶然消光而不出现，下一步则可尝试寻找对称于 $Q'_{201}(4a^{*2}+c^{*2})$或 $Q'_{102}(a^{*2}+4c^{*2})$的 Q 值，如能找到，则其面指数应分别为(201)和$(20\bar{1})$或(102)和$(10\bar{2})$.

同理，其他的轴间角 α^* 和 γ^* 分别为

$$Q'_{0kl} = \frac{Q_{0kl} + Q_{0k\bar{l}}}{2} = k^2b^{*2} + l^2c^{*2} \tag{5.36}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}}}{4klb^* c^*} \tag{5.37}$$

$$Q'_{hk0} = \frac{Q_{hk0} + Q_{\bar{h}k0}}{2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} \tag{5.38}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{Q_{hk0} - Q_{\bar{h}k0}}{4hka^* b^*} \tag{5.39}$$

因此,可根据 $Q'_{0kl}(k^2b^{*2}+l^2c^{*2})$ 和 $Q'_{hk0}(h^2a^{*2}+k^2b^{*2})$ 值,在 Q 值表中寻找与其成对对称分布的 Q 值,分别求解轴间角 α^* 和 γ^* 值.

如果测定轴间角 α^*, β^* 和 γ^* 未获成功,则可能意味着开始选择的三个基矢 Q_{100}, Q_{010} 和 Q_{001} 并不全是一级反射,在这种情况下,应该把它们假设为其他面指数如$(h00)$, $(0k0)$和$(00l)$,再重复寻找相应成对的 Q 值,重复上述运算,求解轴间角 α^*, β^* 和 γ^*. 如果仍未能获得成功,则必须考虑选择其他三条衍射线作为$(h00)$, $(0k0)$和$(00l)$.

用伊藤法所求得的倒易晶胞常数 a^*, b^*, c^*, α^*, β^* 和 γ^*,计算全部可能的 Q 值,并与实测结果相比较,如果在实验误差范围内满意地符合,可认为获得了初步的单胞,但是初步单胞常常不是体现点阵的对称性的最合适的单胞. 因为对于被研究的晶体点阵,可能选取的单胞数目是无限多的,伊藤法所得的初步单胞只是其中的一个. 如果初步单胞不是描述该晶体最合适的单胞,则必须把其变换成更合适的标准单胞,即约化胞. 约化胞为三个最短点阵矢量构成的初基单胞,其中 α, β, γ 都大于或等于 90°,约化胞对晶体的对称性显示出一定的几何关系. 确定约化胞的不同方法将在 §5.7 和 §5.8 中作详细的介绍.

伊藤法在实际应用中主要遇到两个困难,第一,由于系统消光,偶然消光,以及衍射强度很弱,在衍射照相中不是所有的衍射线都出现,这就给挑选单胞的基矢带来困难. 第二是实验测得 Q 值需要较高的准确性,一般要求 Q 值优于 0.0005. 但是,低角度的衍射线通常受试样的偏心和吸收误差的影响比较大,因此,必须用标准样品进行仔细校正.

为了说明伊藤解析法的实际应用,表 5.10 是 $MgWO_4$ 粉末衍射数据,表中 Q 值从小到大依次排列,取头三条衍射线分别作为 $Q_{100}=0.0310$, $Q_{010}=0.0457$ 和 $Q_{001}=0.0730$,继而在表 5.10 中寻找高次衍射 $Q_{h00}=h^2Q_{100}$, $Q_{0k0}=k^2Q_{010}$, $Q_{00l}=l^2Q_{001}$ 的 Q 值. 以 Q_i 值的 i 下标表示表 5.10 中第 i 条衍射线,结果发现 $Q_7=0.1239$ 和 $Q_{18}=0.2793$,可分别指标化为(200)和(300); $Q_{10}=0.1816$ 和 $Q_{31}=0.4083$ 分别相应于(020)和(030)的 Q 值. $Q_{19}=0.2884$ 属于(002)的 Q 值. 在实验数据中存在比较多的 Q_{h00}, Q_{0k0} 和 Q_{00l} 值,因此把头三条衍射线作为倒易点阵单胞的基矢是可取的.

在标定 Q_{h00}, Q_{0k0} 和 Q_{00l} 的基础上,由于高角度的衍射线的准确度比低角度高,因此可依据高角度衍射线的 Q 值,修正基矢值,得

$$Q_{100} = a^{*2} = 0.0310, \quad a^* = 0.1761$$
$$Q_{010} = b^{*2} = 0.0454, \quad b^* = 0.2131$$
$$Q_{001} = c^{*2} = 0.0721, \quad c^* = 0.2685$$

第二步是根据所设定的 Q_{100},Q_{010} 和 Q_{001},分析实验数据,确定轴间角 α^*,β^* 和 γ^*.

根据式(5.36),计算了一系列 Q'_{0kl} 值并与表 5.10 中 Q 值相比较,其中存在着对应成对 Q 值的 Q'_{0kl},有

$Q'_{011} = Q_{010} + Q_{001} = 0.0454 + 0.0721 = 0.1175$,相应成对的衍射线有 Q_5 和 Q_6.

$Q'_{021} = Q_{020} + Q_{001} = 4 \times 0.0454 + 0.0721 = 0.2537$,相应成对的衍射线有 Q_{16} 和 Q_{17}.

$Q'_{012} = Q_{010} + Q_{002} = 0.0454 + 4 \times 0.0721 = 0.3338$,相应成对的衍射线有 Q_{22} 和 Q_{23}.

$Q'_{022} = Q_{020} + Q_{002} = 4 \times 0.0454 + 4 \times 0.0721 = 0.4700$,相应成对的衍射线有 Q_{36} 和 Q_{37}.

$Q'_{031} = Q_{030} + Q_{001} = 9 \times 0.0454 + 0.0721 = 0.4807$,相应成对的衍射线有 Q_{37} 和 Q_{38}.

表 5.10　$MgWO_4$ 粉末衍射数据和指标化结果

No	d_{obs}/Å	$Q_{obs} = 1/d^2_{obs}$/Å^{-2}	伊藤解析法结果[1]		约化胞结果[2]	
			$h\ k\ l$	Q_{calc}/Å^{-2}	$h\ k\ l$	d_{calc}/Å
1	5.68	0.0310	1 0 0	0.0310	0 1 0	5.68
2	4.68	0.0457	0 1 0	0.0454	1 0 0	4.69
3	3.70	0.0730	0 0 1	0.0721	0 1 1	3.72
4	3.607	0.0769	1 1 0	0.0764	1 1 0	3.617
5	2.928	0.1165	0 1 $\bar{1}$	0.1166	$\bar{1}$ 1 1	2.930
6	2.902	0.1187	0 1 1	0.1187	1 1 1	2.905
7	2.841	0.1239	2 0 0	0.1240	0 2 0	2.839
8	2.462	0.1649	202,101	0.1648,0.1650	0 2 1	2.461
9	2.426	0.1699	2 1 0	0.1694	1 2 0	2.429
10	2.346	0.1816	0 2 0	0.1818	2 0 0	2.346
11	2.260	0.1957	1 0 $\bar{2}$	0.1956	0 1 2	2.263
12	2.194	0.2077	2 1 $\bar{2}$	0.2083	$\bar{1}$ 0 2	2.195
13	2.170	0.2123	1 2 0	0.2126	121,102,210	2.174,2.174,2.169
14	2.047	0.2386	1 1 $\bar{2}$	0.2388	$\bar{1}$ 1 2	2.047
15	2.026	0.2436	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	0.2432	1 1 2	2.030
16	1.993	0.2517	0 2 $\bar{1}$	0.2515	$\bar{2}$ 1 1	1.993
17	1.975	0.2563	0 2 1	0.2559	2 1 1	1.977
18	1.892	0.2793	3 0 0	0.2790	0 3 0	1.892
19	1.862	0.2884	0 0 2	0.2884	0 2 2	1.862
20	1.806	0.3065	2 2 0	0.3056	2 2 0	1.808
21	1.754	0.3250	3 1 0	0.3244	1 3 0	1.755
22	1.735	0.3322	0 1 2	0.3320	$\bar{1}$ 2 2	1.736
23	1.724	0.3364	0 1 2	0.3364	1 2 2	1.726
24	1.708	0.3428	2 2 $\bar{2}$	0.3420	2 0 2	1.710

续表

No	d_{obs}/Å	$Q_{obs}=1/d_{obs}^2$/Å^{-2}	伊藤解析法结果(1)		约化胞结果(2)	
			h k l	Q_{calc}/Å^{-2}	h k l	d_{calc}/Å
25	1.702	0.3451	1 2 1	0.3444	2 2 1	1.703
26	1.689	0.3505	2 2 $\bar{2}$	0.3508	221,202	1.693,1.691
27	1.652	0.3664	2 1 1	0.3664	$\bar{1}$ 3 1	1.656
28	1.639	0.3723	3 0 3	0.3708	2 1 2	1.638
29	1.617	0.3824	1 2 2	0.3818	2 1 2	1.620
30	1.578	0.4016	2 0 3	0.4015	0 1 3	1.580
31	1.565	0.4083	0 3 0	0.4084	3 0 0	1.564
32	1.502	0.4432	1 0 2	0.4432	$\bar{1}$13,032	1.503,1.502
33	1.499	0.4450	2 1 3	0.4436	3 0 1	1.496
34	1.491	0.4498	2 $\bar{1}$ 3	0.4502	1 1 3	1.492
35	1.473	0.4608	3 2 0	0.4606	2 3 0	1.473
36	1.465	0.4659	0 2 2	0.4662	2 2 2	1.465
37	1.448	0.4768	0 3 $\bar{1}$	0.4774	3 1 1	1.447
38	1.434	0.4863	0 3 1	0.4842	311,132	1.438,1.433
39	1.426	0.4918	1 1 2	0.4908	1 3 2	1.427
40	1.423	0.4938	1 0 3	0.4942	023,040	1.423,1.419
41	1.364	0.5376	3 0 1	0.5351	0 4 1	1.364

(1) 伊藤法所得的点阵常数：$a=7.524$Å，$b=4.693$Å，$c=4.935$Å，$\alpha=90.66°$，$\beta=131.00°$，$\gamma=89.57°$.

(2) 经约化后标准晶胞的点阵常数：$a=4.693$Å，$b=5.677$Å，$c=4.936$Å，$\beta=90.67°$.

根据式(5.37)，以上五组实验所得 Q 值，所计算得的 α^* 分别为 89.5°，89.5°，89.4°，89.3°和 89.2°，可认为在实验误差范围内是符合很好的，指标化结果所求得的 α^* 值是正确的.

同理，用相同的方法，根据式(5.35)

$$Q'_{102}=Q_{100}+Q_{002}=0.0310+4\times0.0721=0.3194$$

在表 5.10 中的 Q_{11} 和 Q_{32} 与 Q'_{102} 存在对应关系，即

$$Q_{32}-Q'_{102}=0.4432-0.3194=0.1238$$

$$Q'_{102}-Q_{11}=0.3194-0.1957=0.1237$$

式中 Q_{11} 和 Q_{32} 衍射线的面指数分别为$(10\bar{2})$和(102)，根据式(5.34)，有

$$\cos\beta^*=\frac{Q_{102}-Q_{10\bar{2}}}{4\times1\times2\times a^*c^*}$$

$$=\frac{0.4432-0.1957}{8\times0.1761\times0.2685}=0.6543$$

$$\beta^*=49.13°$$

根据式(5.38)计算了一系列 Q'_{hk0} 值，并与表 5.10 比较，与实验值相近的有

$$Q'_{110}=0.0764=Q_4,\qquad Q'_{210}=0.1694=Q_9$$

$$Q'_{120}=0.2126=Q_{13},\qquad Q'_{220}=0.3056=Q_{20}$$

$$Q'_{310}=0.3244=Q_{21},\qquad Q'_{320}=0.4606=Q_{35}$$

对于上列六组 Q_{hk0} 衍射线都只观察到一条单线，且符合得很好，并不存在相应成对

衍射线，这意味着 $Q_{hk0}=Q_{\bar{h}k0}$，即 $\cos\gamma^*=0$，　$\gamma^*=90°$.

由伊藤解析法所求得的倒易单胞的点阵常数，根据式(5.29)标定了所有衍射线的面指数，经最小二乘法修正，$MgWO_4$ 的倒易单胞点阵常数如下，$MgWO_4$ 的 Q_{hkl} 实验值与计算值的比较见表 5.10.

$$a^*=0.1761,\qquad \alpha^*=89.5°$$
$$b^*=0.2131,\qquad \beta^*=49.0°$$
$$c^*=0.2685,\qquad \gamma^*=90.5°$$

从倒易晶胞点阵常数转化为正空间晶胞点阵常数可按 §1.6 所列的关系式计算

$$\cos\alpha=\frac{\cos\beta^*\cos\gamma^*-\cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}=\frac{0-0.00873}{0.7547\times 1}=-0.01156$$
$$\alpha=90.66°$$
$$\cos\beta=\frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^*-\cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}=\frac{0-0.65606}{1\times 1}=-0.65606$$
$$\beta=131.00°$$
$$\cos\gamma=\frac{\cos\alpha^*\cos\beta^*-\cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}=\frac{0.00873\times 0.65606-0}{1\times 0.7547}=0.00759$$
$$\gamma=89.57°$$
$$\begin{aligned}V^*&=a^*b^*c^*\sqrt{1-\cos^2\alpha^*-\cos^2\beta^*-\cos^2\gamma^*+2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}\\&=a^*b^*c^*\sqrt{1-0.000076-0.43041-0+0}\\&=a^*b^*c^*\sqrt{0.56951}\\&=0.75466a^*b^*c^*\end{aligned}$$
$$a=\frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{V^*}=\frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{0.75466a^*b^*c^*}=\frac{\sin\alpha^*}{0.75466a^*}=7.524\text{Å}$$
$$b=\frac{a^*c^*\sin\beta^*}{V^*}=\frac{\sin\beta^*}{0.75466b^*}=4.693\text{Å}$$
$$c=\frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{V^*}=\frac{\sin\gamma^*}{0.75466c^*}=4.935\text{Å}$$

从所列举的 $MgWO_4$ 例子，按伊藤解析法指标化结果，所得的单胞属三斜晶系，不能体现 $MgWO_4$ 点阵的对称性，有必要变换成更合适的标准单胞. 用图解法或分析法，或德莱尼(Delaunay)法对伊藤法所得结果进行约化处理(见 §5.7 和 §5.8)，获得标准单胞，$MgWO_4$属单斜晶系，点阵常数为

$$a=4.693\text{Å},b=5.677\text{Å},c=4.936\text{Å},\beta=90.67°$$

用约化胞的点阵常数计算结果也列在表 5.10 中. 约化胞与实验结果符合得十分

满意.

从以上所列举的例子可见,用伊藤解析法指标化所得的结果不一定是标准单胞,指标化过程也比较烦杂. 因此在用伊藤解析法指标化之前,应该尽可能应用物理方法,例如热膨胀性质(见 §5.2)确定待测晶体所属晶系或先用其他指标化方法,例如图解法、赫西-利普森解析法等检验粉末衍射图谱是否属于立方晶系,四方晶系,六角晶系,甚至正交晶系,如果晶体具有高对称性就可以避免用伊藤解析法所花费的大量劳动.

§5.6 标定面指数的计算机程序法

随着电子计算机在科研工作中的广泛应用,对于需要大量尝试运算的粉末衍射线的指标化方法,势必应用电子计算机程序进行. 从 20 世纪 60 年代开始,这一方面工作进行了大量的基本原理和程序设计的研究[20~51],并在实际工作中得到了广泛的应用. 目前常见的计算机程序主要有三类:面指数尝试法、晶带分析法和二分法. 它们共同的思想基础都是基于用电子计算机进行大量反复尝试工作来求解. 电子计算机程序法原则上可以标定任何晶系的面指数. 对于三斜晶系,由于衍射线的密集和重叠,一般情况下其实际意义很小.

5.6.1 晶面指数尝试法

在现代计算机指标化程序中尝试法占有一定的比例. 例如沃纳(Werner)[26]、陶宾(Taupin)[30]和科尔巴克(Köhlbeck)[44]等人的程序就属于这一类. 以单斜晶系为例,如 a^*, b^*, c^* 为单胞的倒易矢量,β^* 为 a^* 与 c^* 基矢的夹角,n 为实际测得的衍射线数目,i 为 $1,2,\cdots,n$,则

$$Q_i = \frac{1}{d_i^2} = h_i^2 a^{*2} + k_i^2 b^{*2} + l_i^2 c^{*2} - 2h_i l_i a^* c^* \cos\beta^* \tag{5.40}$$

对于单斜晶系有 4 个参数待测,必须取四条低角度衍射线作为基线进行尝试. 为了能够求解 4 个参数,式(5.40)中的每个基线方程式都必须是独立的. 因此对选择作为基线的要求是:不能有两条线的倒易矢量在相同方向;不能有三条线的倒易矢量在同一直角点阵的平面;不能有四条线的倒易矢量在同一个点阵平面上.

在给予 h,k,l 值时,以一定的限制 $h_{\max}, k_{\max}, l_{\max}$(一般小于 3)后,赋予每一条衍射线以一定的 h,k,l. 从 0 到 $h_{\max}$($k_{\max}$ 或 $l_{\max}$)尝试,求解方程组,得出晶胞参数的试值,然后再利用所求得的晶胞参数计算第 5 条衍射线的面指数,如果在给定误差范围内相符合时,则用最小二乘方法修正晶胞参数,对第 6 条线进行指标化,……,如此周而复始,每次增加一条线,直到全部衍射线被指标化. 如果在尝试的中途,某一衍射线不能被指标化,则必须改变基线的面指数,进行同样的计算,直到全部实验数据在

实验误差范围内被全部指标化为止. 运算时如果所给的许可误差太小,小于实际测量的误差时,则会无解. 如果给的误差太大,超出实际测量的准确性时,则会出现多解. 考虑到在试样中可能含有杂质,尝试法还可规定允许存在一定数量没被指标化可能属于杂质的衍射线. 因此可在指标化给定某一数量的衍射线后再进行最小二乘方法修正点阵常数. 沃纳设有分析差值的程序,重复出现次数多的差值可能属于单胞基矢值,便于设定头几条衍射线的面指数. 对于单斜晶系可通过差值设定 b 值. 随后再取头三条衍射线设定面指数 h,k,l 的上限进行尝试求解.

根据沃纳的思路设计的 TREOR 90 尝试法指标化单斜晶系面指数的计算机程序流程示意图见图 5.9. 必须指出,计算程序随着计算机的发展和计算技术的改善,将会在原有的基础上不断更新.

5.6.2　晶带分析法

晶带法是在经典的伊藤解析法的基础上发展起来的. 晶带定义为过原点的同一平面上的倒易阵点,它们所产生的衍射线为同一衍射带. 德沃尔夫(de Wolff)[20,23]研究了粉末衍射图谱衍射线之间的晶带关系.

德沃尔夫注意到三斜晶系理论上有如下关系:

(1) 同一晶面不同衍射级间的关系

$$h_2^2 Q_{(h_1 00)} = h_1^2 Q_{(h_2 00)} \tag{5.41}$$

(2) 同一晶带上的晶面关系

$$Q_{(hk0)} = h^2 Q_{100} + k^2 Q_{010} + 2hk\sqrt{Q_{100} \cdot Q_{010}}\cos\gamma^* \tag{5.42}$$

$$Q_{(hk0)} + Q_{(h\bar{k}0)} = 2(h^2 Q_{100} + k^2 Q_{010}) \tag{5.43}$$

$$Q_{(h,nk,0)} - Q_{(h,n\bar{k},0)} = n(Q_{(hk0)} - Q_{(h\bar{k}0)}) \tag{5.44}$$

以上关系式(5.42)~(5.44)对于($h0l$)和($0kl$)晶带也同样是成立的.

(3) 一般关系

$$Q_{(hkl)} + Q_{(00l)} - Q_{(h0l)} - Q_{(0kl)} = Q_{(hk0)} - Q_{(h00)} - Q_{(0k0)} \tag{5.45}$$

在一组实验所得的 $Q_i(i=1,2,\cdots,n)$ 值中,并设定低角度衍射线为基矢,利用计算机寻找它们满足晶带关系的伊藤方程组

$$Q_i + Q_j = 2(Q_1 + Q_2) \tag{5.46}$$

以及寻找满足式(5.47)最小偏差 $R_{\min}$ 的 Q_i

$$R_{\min} = 2\cos\varphi\sqrt{Q_1 Q_2} = \frac{Q_i - m^2 Q_1 - n^2 Q_2}{mn} \tag{5.47}$$

式中 Q_1, Q_2 为倒易点阵基矢 $|\sigma_1|^2$ 和 $|\sigma_2|^2$,即 Q_{100}, Q_{010} 或 Q_{001}, φ 为基矢 σ_1 和 σ_2 之间的夹角 α^*, β^* 或 γ^*, m 和 n 为正整数,即晶面指数 h,k,l.

为了使所找到的晶带是真实的,对于待测衍射图谱,可以选最前面的三条线的

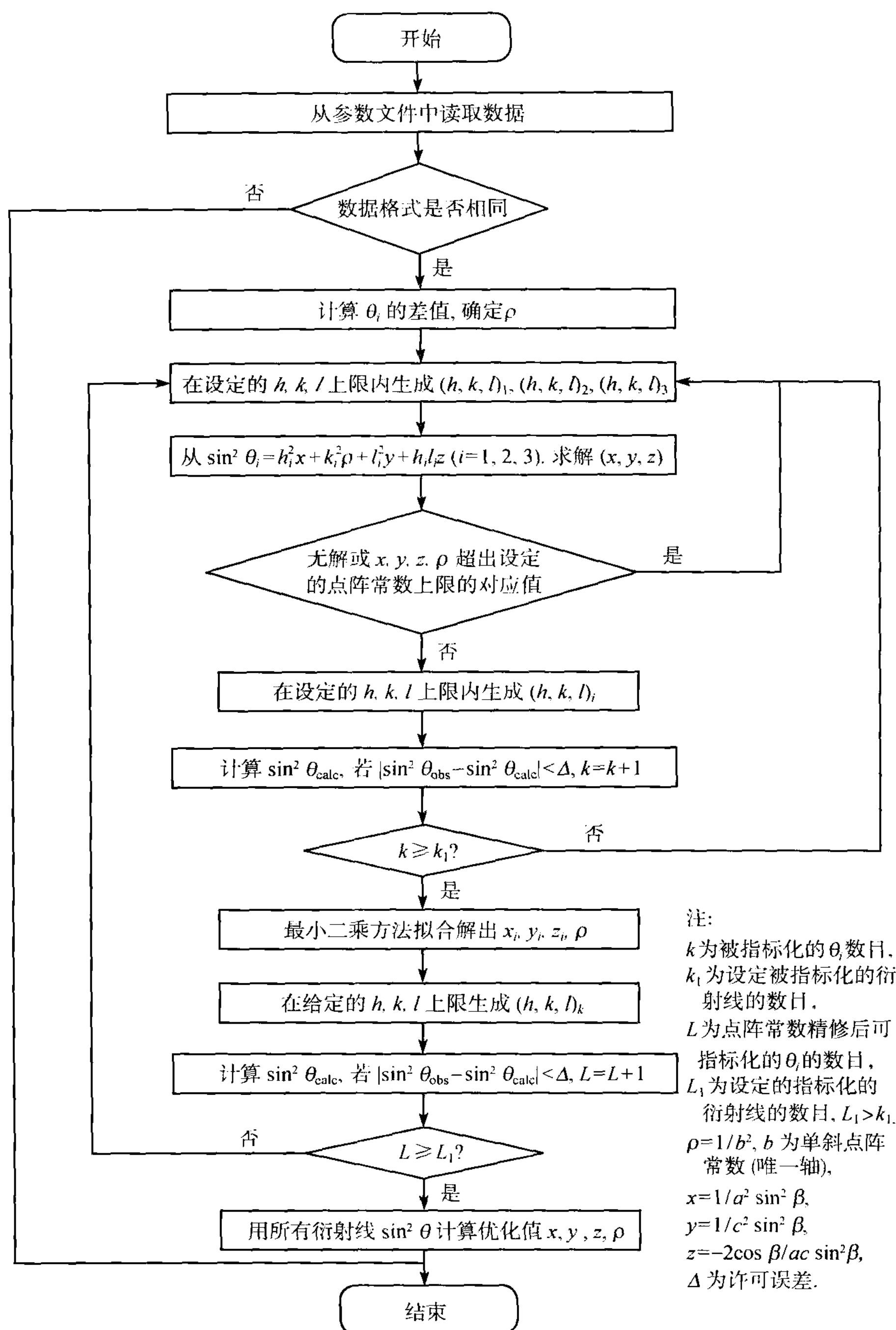


图 5.9 TREOR 90 程序流程图

(引自韩苍穹博士学位论文，中国科学院物理研究所，2001)

每一条衍射线作为 Q_1，选最前面的六条线中某一条线作为 Q_2，让 $m,n=1,2,3,4$ 进行组合，寻找属于不同构带的衍射线.

维塞(Visser)根据德沃尔夫晶带分析法编制了全自动计算程序[31]，这个程序包括以下五个组成部分.

(1) 找出晶带并加以约化.

(2) 检验所确定的基矢量是否有一个或两个可取半值. 用最小二乘方法使参数精确化，计算纯属偶然发现的晶带的几率(质量因素).

(3) 找出具有共同倒易点阵列线的成对晶带，并确定这些晶带夹角.

(4) 约化所找到的点阵单胞，如有必要按标准化方法描述点阵，进行变换.

(5) 试行标定前 20 条衍射线的面指数，经最小二乘方法修正点阵常数后，再标定前 20 条衍射线，记下实际被指标化的线数，并计算品质因数.

5.6.3　二分法

Louër 等[38]提出用二分法计算机程序自动指标化粉末衍射图谱. 这一方法基于在正空间，以晶胞的边长和轴间角作为变量，在有限的区域内，如果存在可能解的话，用二分法逐步缩小范围. 在 n 维空间无遗漏地寻找指标化的结果，n 为待测晶胞参数的数目. 1972 年二分法用于指标化正交晶系($n=3$)和更高对称性的晶体($n=2$ 和 $n=1$)的粉末衍射图谱. 1982 年扩展到单斜晶系($n=4$)的指标化. 目前常用的 DICVOL 91 指标化的计算机程序可适用于所有粉末衍射图谱的指标化，包括 $n=6$ 的三斜晶系. 图 5.10 是以单斜晶系($n=4$)为例的 DICVOL 91 计算机程序的流程图.

对于单斜晶系($n=4$)，将式(5.40)改写为

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}=\frac{1}{d^2}=Q_{(hkl)}=f(A,C,\beta)+g(B) \tag{5.40a}$$

式中，$f(A,C,\beta)=h^2/A^2+l^2/C^2-2hl\cos\beta/AC$，$g(B)=k^2/B^2$，$A=a\sin\beta$，$B=b$，$C=c\sin\beta$.

4 个待测参数 A,B,C,β 的大小范围限制在$[A_-,A_+]$，$[B_-,B_+]$，$[C_-,C_+]$和$[\beta_-,\beta_+]$间隔内，其中

$$[A_-=A_0+np,\quad A_+=A_-+p]$$
$$[B_-=B_0+mp,\quad B_+=B_-+p]$$
$$[C_-=C_0+tp,\quad C_+=C_-+p]$$
$$[\beta_-=\beta_0+v\Theta,\quad \beta_+=\beta_-+\Theta],\ \beta_0=90°$$

全部待测参数用整数 n,m,t 和 v 的增量覆盖. p 和 Θ 的计算机扫描步宽分别为 0.04Å 和 5°. A_0,B_0,C_0 分别为 A,B,C 参数的最小值，2θ 的测量误差取$\Delta(2\theta)=0.03°\sim0.04°$. 为避免重复多余的计算，可应用一些约束条件. 假设 d_1 是观察

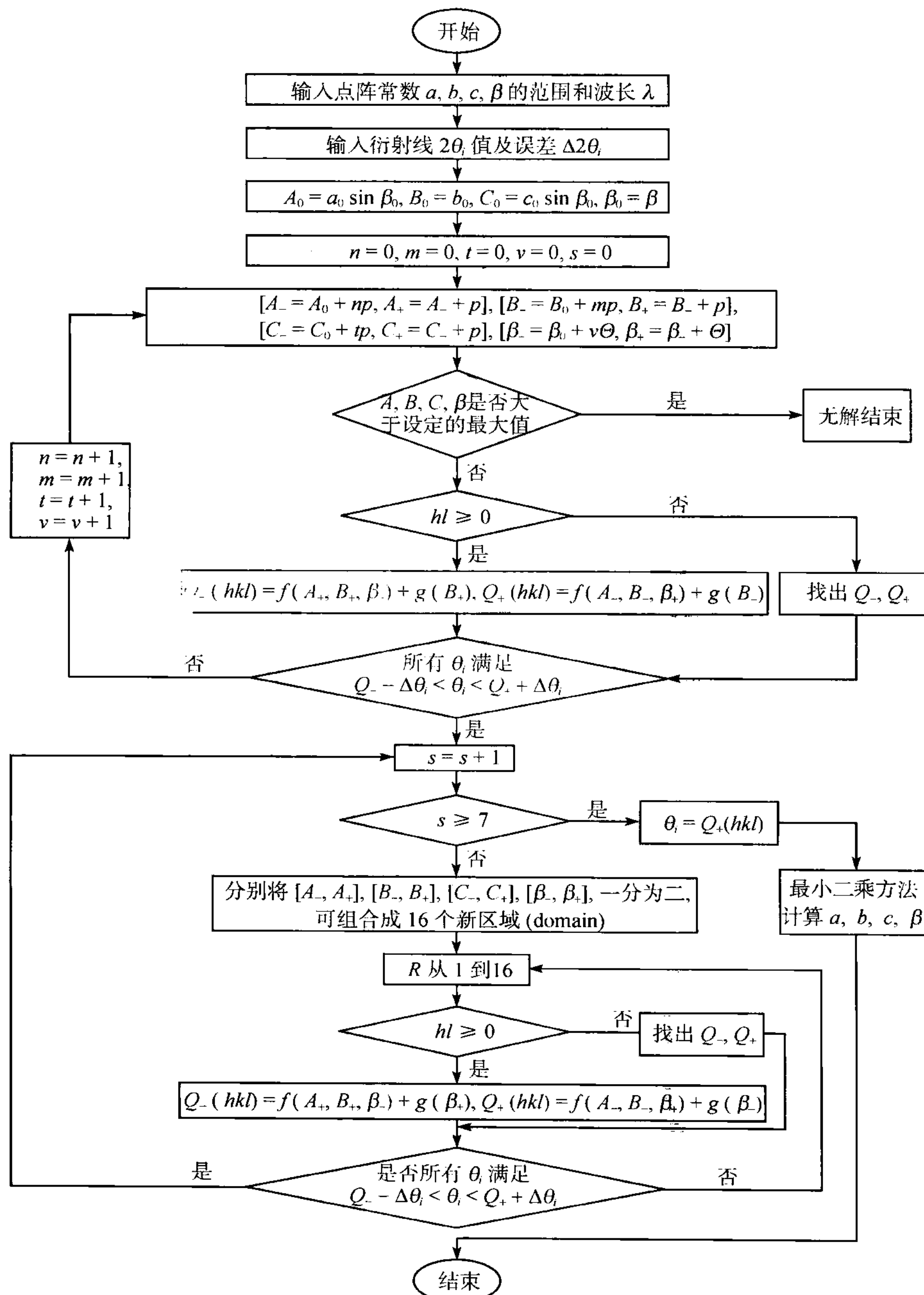


图 5.10 DICVOL 91 程序流程图

（引自韩苍穹博士学位论文(经陈小龙修改)，中国科学院物理研究所，2001）

到的最大面间距值,$A \geqslant C$,当 $A > B$ 时,A_0 的最小限值 $A_0 = d_1 - \Delta d_1$;如果 $A < B$,则 $B_0 = d_1 - \Delta d_1$. 对于 $hl \geqslant 0$ 的情况,$Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$ 分别为:$Q_-(hkl) = f(A_+, C_+, \beta_-) + g(B_+)$ 和 $Q_+(hkl) = f(A_-, C_-, \beta_+) + g(B_-)$. 对于 $hl < 0$ 的情况,则根据式(5.40a)的不同组合寻找 $Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$,由参数 A, B, C, β 的间隔所确定的 $Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$ 区域内,所计算的 Q_i 值,如果在实验误差 ΔQ_i 范围内与观察值相符合,则保留 $[Q_-(hkl), Q_+(hkl)]$ 这个区域,真正的解将包括在这一区域内,并作进一步仔细分析. 摒弃其他与实验结果不符合的组合区域.

将观察值与 $[Q_-(hkl), Q_+(hkl)]$ 区域计算值符合的 $[A_-, A_+]$, $[B_-, B_+]$, $[C_-, C_+]$ 和 $[\beta_-, \beta_+]$ 间隔二等分组成 $2^4 = 16$ 个子域(subdomain). 其中 $[A_-, A_+]$ 分为 $[A_-, A_- + p/2]$ 和 $[A_- + p/2, A_+]$ 两组, $[B_-, B_+]$ 分为 $[B_-, B_- + p/2]$ 和 $[B_- + p/2, B_+]$ 两组, $[C_-, C_+]$ 分为 $[C_-, C_- + p/2]$ 和 $[C_- + p/2, C_+]$ 两组, $[\beta_-, \beta_+]$ 分为 $[\beta_-, \beta_- + \Theta/2]$ 和 $[\beta_- + \Theta/2, \beta_+]$ 两组. 从 16 个子域中,用上述方法从中挑选出与实验结果相符合的新子域. 对新子域再进行二等分,重复以上计算,不断缩小范围. 经过七轮二分法处理,A, B, C 的间隔范围将缩小到 0.0003°,β 的间隔范围缩小到 0.04°,与实验误差相一致. 如果二分法指标化程序应用成功,最后经最小二乘方法计算出点阵常数 a, b, c 和 β 值,并评估其正确性.

5.6.4　等原子三线法

在§5.4 指标化图解法中所介绍的三线图解法[15],虽然原则上可以推广到正交或单斜晶系[16],但实际上它只能处理一些特殊的情况. 陆学善等[49]根据这种方法的原理,利用电子计算机程序进行处理,图 5.11 是用 Fortran 语言编写的正交晶系计算机程序指标化的框图.

对于正交晶系,每一条衍射线均满足方程式(5.21)

$$\sin^2\theta_i = h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C$$

式(5.21)中的 $A = \lambda^2/4a^2$, $B = \lambda^2/4b^2$, $C = \lambda^2/4c^2$.

程序的第一部分内容是组成所有可能的方程式并求解. 对于正交晶系,任何一条衍射线(hkl)在 A-B-C 三维空间中可用一平面方程式表示,三个联立方程式的共解代表三个平面在空间的交点. 取三条独立的低角度衍射线,假设其米勒指数 h, k, l 不大于 2,则除了无解和等价联立方程组外,可得 2162 个相互独立的解. 显然,其中只有 $A > 0, B > 0, C > 0$ 的解才是有意义的可能的物理解. 这种非零正解数目约占独立解的 30%.

其次是根据式 $ABC = K_Z(1 \pm \delta)$, $K_Z = \left(\dfrac{\rho\lambda^3}{8Mm_0Z}\right)^2$ [式中符号的含义同式(5.20),δ 为误差值]. 用一系列等原子曲面从可能的解中检出正确的解.

上述检出方法虽属可行,但检出过程收敛较慢. 程序的第三部分是发展一种

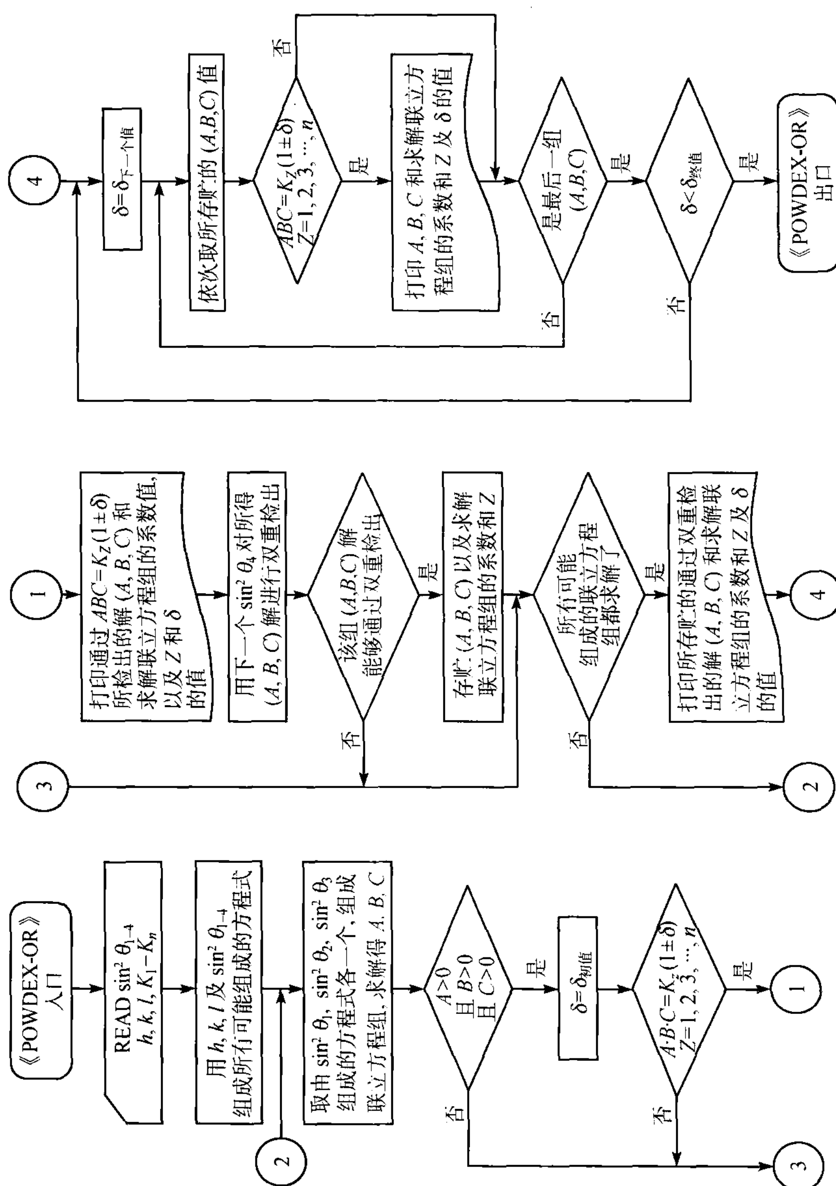


图 5.11 正交晶系等原子一线法计算机程序流程图[49]

双重检出法,其原理是把经等原子曲线所检出的结果,再进行一次检出. 第二次检出方法是把第一次检出的解代入方程式(5.21),并选取不同于已组成求解联立方程组的另一条低角度衍射线的 $\sin^2\theta$ 值(例如 $\sin^2\theta_4$),如果某个解是物理点的解,则必然可以找出一组指数三重数使式(5.21)成立. 当然,此时式(5.21)中的 $\sin^2\theta$ 应包含有许可的偏差. 若找不到指数三重数使式(5.21)成立,则舍去这个解,如此重复直至获得正确的物理解为止.

此外,在实际应用中计算机指标化程序有很多,例如雪莱(Shirley)的网络法[40]、巴拉巴什(Барабаш)等的系数尝试法[36],郭常霖[51]等的 Q 值差重复数解析法等.

在进行指标化时,程序中设有可调的控制误差窗口 D,当 $D \geqslant |Q_{obs} - Q_{cal}|_i$ 时,则认为第 i 衍射线已被指标化. 由于 $\Delta Q = \frac{4}{\lambda^2}\sin 2\theta \cdot \Delta\theta$ 与衍射角有关,所以有的程序,对于高衍射角和低衍射角分别设置可调的控制误差窗口 D_1 和 D_2,也有的程序在用低角度衍射线作为基矢求解方程组时,将许可误差放大 2 ~3 倍. 对于控制误差窗口 D 值的给定,取决于衍射线的准确度. 给定误差窗口的 D 值太大,容易获得多解的结果. 如果衍射线的准确度较低,所给定的 D 值又太小,则会出现无解.

§5.7　约　化　胞[1]

5.7.1　约化胞概念

每一个点阵由它的晶胞单值地确定. 但是在同一个点阵中有无限多种选定晶胞的方法,约化胞是从无限多种的晶胞中挑选出作为标准的晶胞. 约化胞的概念首先是布拉维(Bravais)提出的,布拉维将由一个阵点引出的三条基本(最短)平移作为四面体的棱边,这种四面体定义为基本四面体,它的体积为初基晶胞体积的 1/6. 基本四面体的底由点阵的两个最短平移所组成,即具有最大密度面网的基本三角形,其中一个角可能是直角. 所有三个斜面与底面构成的两面角均为锐角,这些两面角中的两个在有些情况下可能是直角. 因此,基本四面体的第四个顶点的位置必须在基本三角形的上面或下面,并投影在基本三角形内,或与基本三角形的某一个点重合. 如果第四个顶点投射在基本三角形内部,则所有两面夹角为锐角. 如果第四个顶点投射在基本三角形的一个顶点上,则有两个面间夹角为直角. 如果基本三角形为直角三角形,第四个顶点又投射在直角三角形的直角顶上,则基本四面体将有三个直角面间角.

基本四面体最基本的特征是由两个最短平移和第三个与上述两个不在同一平面的最短平移所构成,即由三个不共面的最短平移所组成. 基本四面体的四个面是四个最密阵点的点阵面.

约化胞是由基本四面体的三个最短的棱边所组成的平行六面体,所以约化胞的特征是:它的棱边是不共面点阵的三个最短的平移.

5.7.2 确定约化胞的方法

任一初始晶胞,例如经指标化所得的三个矢量为 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的晶胞,可以变换为约化胞. 这个变换是容易实现的,因为点阵中的任一阵点,均可通过平移与任一其他阵点相重合

$$\boldsymbol{t} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c} \tag{5.48}$$

式中 u,v,w 为整数.

从任一初始晶胞找约化胞可归结为从任意 3 个矢量 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 找三个最短的不共面矢量 $\boldsymbol{t}_1$,$\boldsymbol{t}_2$ 和 $\boldsymbol{t}_3$,这 3 个 $\boldsymbol{t}$ 就是约化胞的三条棱边,可用图解法、计算法和解析法求得.

1. 图解法 令原始晶胞的点阵常数为:$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$. 绕作为原点的阵点作圆球,圆球的半径为晶胞的最大边长,例如 c,根据约化胞的定义,只有落在圆球内部比 a,b,c 短的平移才有可能作为约化胞的基矢.

比较方便的方法是将点阵投影到两个较大的平移量 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 的平面上,如图 5.12(a)所示. 这个平面是圆球的赤道面,其阵点是以 b,c 为边、α 为夹角的平行四边形的顶点. 圆球内的其他阵点应位于平行于赤道面的若干个等距离的平面内,每个平面上阵点的位置与赤道面相同,但所有的阵点都移动 δ 距离[见图 5.12(b)]. 其移动方向为 ϕ 角[见图 5.12(a)]. 因此,图解法主要的问题是确定 δ 和 ϕ 值.

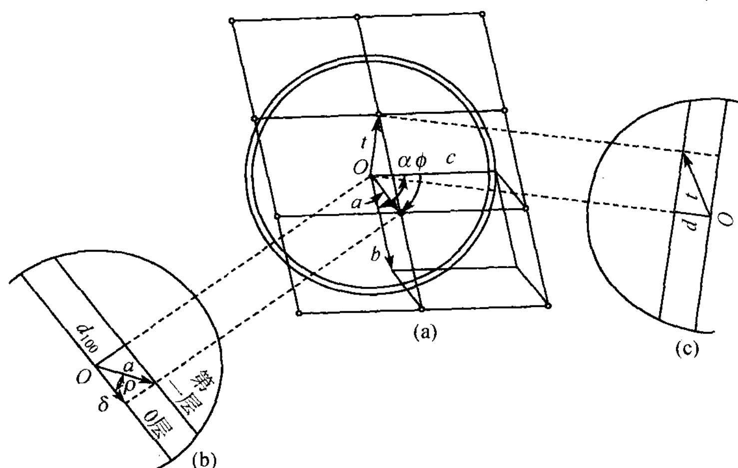


图 5.12 阵点在 b-c 平面上的投影

平行于赤道面的面间距为 d_{100}[见图 5.12(c)],d_{100} 可从倒易点阵常数 a^* 来计算.

$$d_{100} = 1/a^* \tag{5.49}$$

$$a^* = bc\sin\alpha/V \tag{5.50}$$

从图 5. 12(b)可见

$$\sin\rho = d_{100}/a \tag{5.51}$$

$$\cos\rho = \delta/a \tag{5.52}$$

因此

$$\delta = a\cos\left(\sin^{-1}\frac{d_{100}}{a}\right) \tag{5.53}$$

为了求得相邻点阵平面相互移动的方向 ϕ,作球面三角形,其顶点 A,B,C 位于球面与 a,b,c 轴的交点,它的弧边等于轴间角 α,β,γ,如图 5. 13(a)所示.

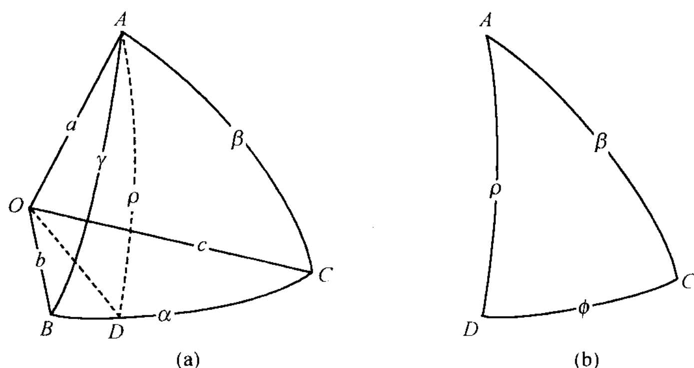


图 5. 13　阵点的球面三角球

通过 A 点作大圆的弧,垂直于 BC 边,让 AD 弧等于 ρ 角,D 点确定了 a 轴在b-c 平面上投影的方向,D 的位置由 ϕ 角确定. 图 5. 13(b)为直角球面三角形,ρ,ϕ,$\angle C$ 角之间的关系为

$$\tan\angle C = \tan\rho/\sin\phi \tag{5.54}$$

由于$\angle C = 180 - \gamma^*$,因此

$$-\tan\gamma^* = \tan\rho/\sin\phi \tag{5.55}$$

从式(5. 53)和式(5. 55)可以求得邻近平面投影在赤道面上阵点的位置. 图 5. 12(c)是垂直于平移投影方向的圆球切面,垂直平移分量值为 d_n,n 为阵点所在平面的序数. 通常只要考虑邻近赤道面的一个平面. 如果图的尺寸与平移值存在简单对应关系,则可容易确定约化胞的基矢 t 值. 用图解法求约化胞比较直观,但它的准确度较差.

2. *计算法*　约化胞 3 个最短平移可直接计算,根据式(5. 48),每个假设作为基矢的最短矢量可以表示为非约化胞任意棱边的矢量和,其基矢的绝对值可用自身的标乘来计算

$$\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{t} = (u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c})\cdot(u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}) \tag{5.56}$$

$$t^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvab\cos\gamma + 2vwbc\cos\alpha + 2wuca\cos\beta \tag{5.57}$$

计算法求约化胞，即当 u,v,w 不太大时，用式(5.57)求解. 用这个方法找到的最短的 t 作为约化胞的棱边. 由于 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 值为常数，这个计算并不复杂，将式(5.57)改写成

$$t^2 = u^2k_1 + v^2k_2 + w^2k_3 + uvk_4 + vwk_5 + wuk_6 \tag{5.58}$$

式(5.58)中的系数

$$\left.\begin{aligned} &k_1 = a^2,\quad k_2 = b^2,\quad k_3 = c^2 \\ &k_4 = 2ab\cos\gamma,\quad k_5 = 2bc\cos\alpha \\ &k_6 = 2ac\cos\beta \end{aligned}\right\} \tag{5.59}$$

这些系数都是常数. 用计算机程序不难求解不同 u,v,w(0,1,2,⋯,但不能三者均为0)值时的 t^2 值，当计算足够多的 t^2 值时，就可出现三个非零的最小的 t^2 值，如果它们不共面的话，则这三个最小的 t 值，即为约化胞的三个棱边，如果三个最小 t^2 值所在的平面包含有若干个 $u=0,v=0$ 和 $w=0$ 的点，则这三个最小基矢是共面的. 如果所挑选的三个棱边是共面的话，则除了选择其中最小的两个 t 值作为约化胞的基矢外，再选取一个与前两个 t 不共面的最小 t 值，作为约化胞的第三个基矢.

从以上的计算给出了作为约化胞的三个最短棱边的长度

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{t}_1 &= u_1\boldsymbol{a} + v_1\boldsymbol{b} + w_1\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{t}_2 &= u_2\boldsymbol{a} + v_2\boldsymbol{b} + w_2\boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{t}_3 &= u_3\boldsymbol{a} + v_3\boldsymbol{b} + w_3\boldsymbol{c} \end{aligned}\right\} \tag{5.60}$$

约化胞的轴间角，即 $\boldsymbol{t}_2$ 与 $\boldsymbol{t}_3$，$\boldsymbol{t}_3$ 与 $\boldsymbol{t}_1$ 和 $\boldsymbol{t}_1$ 与 $\boldsymbol{t}_2$ 之间的夹角. 可用下式计算：

$$\boldsymbol{t}_1\cdot\boldsymbol{t}_2 = t_1t_2\cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2}) \tag{5.61}$$

$$\cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2}) = \frac{\boldsymbol{t}_1\cdot\boldsymbol{t}_2}{t_1t_2} \tag{5.62}$$

$$\begin{aligned} \cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2}) &= \frac{(u_1\boldsymbol{a} + v_1\boldsymbol{b} + w_1\boldsymbol{c})\cdot(u_2\boldsymbol{a} + v_2\boldsymbol{b} + w_2\boldsymbol{c})}{t_1t_2} \\ &= \frac{1}{t_1t_2}[u_1u_2a^2 + v_1v_2b^2 + w_1w_2c^2 + (u_1v_2 + u_2v_1)ab\cos\gamma \\ &\quad + (v_1w_2 + v_2w_1)bc\cos\alpha + (w_1u_2 + w_2u_1)ac\cos\beta] \end{aligned} \tag{5.63}$$

利用式(5.63)可以求得约化胞 $\boldsymbol{t}_1$ 与 $\boldsymbol{t}_2$ 的轴间夹角. 用同样的方法可以求得 $\boldsymbol{t}_2$ 与 $\boldsymbol{t}_3$ 和 $\boldsymbol{t}_3$ 与 $\boldsymbol{t}_1$ 的轴间夹角.

3. *解析法* 解析法是找约化胞的第三种方法，是比较常用的一种方法. 它是每一步改变一个平移将非约化胞逐渐顺序地变换为约化胞.

由于作为约化胞的三个棱边是三个最短不共面的平移,因此下述三个定理是正确的.

定理 1　约化胞的三个不同的面是二维约化胞,如果是非初基晶胞的话,则逆说法不成立.

定理 2　如果三维晶胞的三个不同的面是约化二维晶胞,如果它是初基晶胞的话,则这个三维晶胞也是约化的.

定理 3　约化胞的必要和充分的标志是:任何一对基矢标乘的绝对值不能大于任一基矢平方值的一半. 例如

$$|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}|\leqslant\frac{1}{2}a^2 \tag{5.64}$$

$$|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}|\leqslant\frac{1}{2}b^2 \tag{5.65}$$

这个结论的正确性,可从约化胞的定义得到证明.

式(5.64)与式(5.65)可以用来确定约化胞的"带",根据布拉维术语,"带"由两条平行的阵点列限制,这种"带"如图 5.14 所示. "带"的方向用若干个平移 $\boldsymbol{a}$ 来确定,$\boldsymbol{a}$ 不一定是面网的最短平移. 用 $\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\cdots,\boldsymbol{b}_n$ 表示连接"带"的一边与另一边阵点的平移,令"带"宽为 s,而 $\boldsymbol{b}_1$ 与 $\boldsymbol{b}_2$ 是最接近于 s 的"带"的横向平移. 如果 $\boldsymbol{b}_1$ 是"带"中最短的横向平移,从图 5.14 可见,"带"的横向平移可以通过 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_1$ 来表示. 表 5.11 是若干个这类平移的特征.

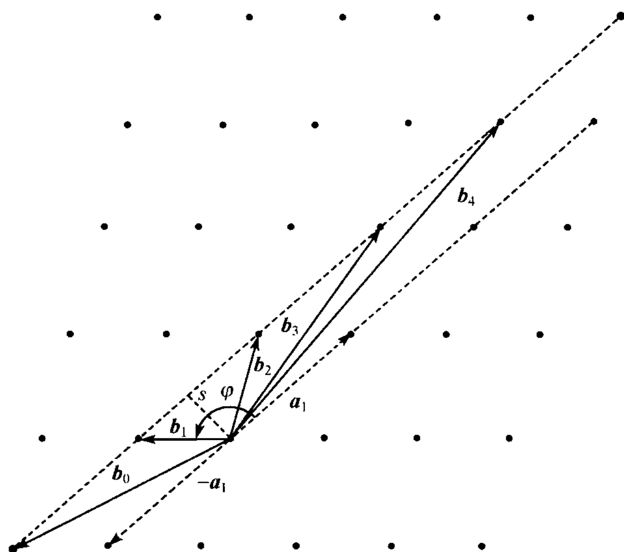


图 5.14　两条平行的阵点所组成的"带"

表 5.11 “带”的横向平移的特征

平 移	在 $\boldsymbol{a}_1$ 上的投影值	$\boldsymbol{a}_1$ 值乘上投影值	用矢量表示的乘积
$\boldsymbol{b}_4=\boldsymbol{b}_1+3\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+3a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+3a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+3a_1^2=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_1+2\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+2a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+2a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+2a_1^2=\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-a_1^2$
$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+a_1^2=\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-2a_1^2$
$\boldsymbol{b}_1=\boldsymbol{b}_1$	$b_1\cos\varphi$	$b_1a_1\cos\varphi$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-3a_1^2$
$\boldsymbol{b}_0=\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi-a_1$	$b_1a_1\cos\varphi-a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1-a_1^2=\boldsymbol{b}_0\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-4a_1^2$

从表 5.11 可见,如果从平移 $\boldsymbol{b}_4$ 开始,从它与 $\boldsymbol{a}_1$ 标积中减去 a_1^2,则其数值减小,并等价于从矢量 $\boldsymbol{b}_4$ 转变为 $\boldsymbol{b}_3$. 假如从 $\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1$ 标积中顺序减去若干次 a_1^2,则每步将等价于图 5.14 中从“带”某一横向平移过渡到另一个,依次相减,标积值逐渐减小,通过零到负值,在零值这一边或那一边将会有一个是最小值. 在图 5.14 的例子中,最小值是负值 $\boldsymbol{b}_1$. $\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1$ 最小值的获得就意味着得到了“带”的横向最小平移. 这个方法是一个很精细的解析法. 对于阵点网的两个平移,可以先固定一个平移不变,使另一个平移转化为最小值,顺序应用这个方法到另一个,而后得到另一个最小平移. 如果有必要的话,可重复约化第一个平移,直到获得阵点网的两个最小平移(当新的平移量 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 的标积 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ 值$\leqslant\frac{1}{2}a^2$ 和$\frac{1}{2}b^2$ 时,则约化终止).

令初始非约化晶胞的平移为 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_1$,同时 $\boldsymbol{a}_1$ 比 $\boldsymbol{b}_1$ 短,轴夹角为 γ,则标积 $\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1=a_1b_1\cos\gamma$,由于$|b_1|>|a_1|$,先约化 $\boldsymbol{b}$ 平移,从 $\boldsymbol{b}$ 中减去 $n\boldsymbol{a}_1$ 值,得到第二个新的平移

$$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1-n\boldsymbol{a}_1$$

同时得到 $\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-na_1^2$,这个过程结束时,新标积 $\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2\leqslant\frac{1}{2}a_2^2$. 约化 $\boldsymbol{a}_2$,方法同上,使新标积

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{b}_3\leqslant\frac{1}{2}b_3^2$$

如果有必要,这个方法一直重复进行,直至获得最小平移 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 为止.

上述方法同样可用于三维初始晶胞的约化. 棱边长为 a,b,c;c 是最长的棱边,它应先约化,特别是在 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ 标积具有较大值的情况. 从 $\boldsymbol{c}$ 中减去(或加上)矢量 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$. 假如从 $\boldsymbol{c}_1$ 中减去矢量 $\boldsymbol{a}$,则初始和新晶胞特征如下:

初始晶胞	新晶胞
$\boldsymbol{a}_1$	$\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_1$	$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1$
$\boldsymbol{c}_1$	$\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1$	$\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 \qquad \boldsymbol{c}_2 \cdot \boldsymbol{a}_2 = (\boldsymbol{c}_1 - \boldsymbol{a}_1) \cdot \boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 - a_1^2$$

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 \qquad \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1$$

初始晶胞和新晶胞的图示见图 5.15(a)和(b),$\boldsymbol{c}$ 的约化直至 $\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 - na_1^2$ 的绝对值不再减小为止.

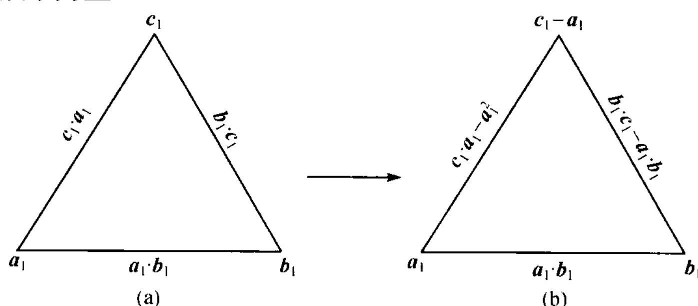


图 5.15　晶胞约化图示

(a) 初始晶胞；(b)新晶胞

5.7.3　约化胞的类型

任何初始晶胞经用图解法、计算法或解析法所得的约化胞,通常用六个标积量(为便于书写 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 分别记为 1,2,3):$s_{11}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a})$,$s_{22}(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b})$,$s_{33}(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c})$,$s_{23}(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})$,$s_{31}(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a})$和 $s_{12}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})$表示. 从六个标积量中可以计算得三个棱边长 a,b,c 和三个轴间角 α,β,γ,其图示表示法与点阵常数表示法对应关系见图 5.16. 六个标积的排列形式如下:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}$$

晶体有 14 种布拉维晶胞类型,但是有几种类型的布拉维晶胞,可用几种约化胞来表示同一布拉维晶胞,因此有 41 种约化胞见表 5.12. 有的约化胞的差别仅在于短、中、长轴的排列方向. 表 5.12 括号中的数字为不考虑这种重复表示法后所得到的约化胞数目,共有 27 种.

尼格利(Niggli)[1]对约化胞标积表示法作了详细的考虑. 下标符号相同的标积 s_{11},s_{22},s_{33}为对称的,下标符号不同的标积 s_{23},s_{31},s_{12}为不对称的. 对称标积有四种不同情况,即

$$s_{11}=s_{22}=s_{33}, \quad s_{11}=s_{22}\neq s_{33}, \quad s_{11}\neq s_{22}=s_{33}, \quad s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}$$

不对称标积 s_{23},s_{31},s_{12}可分为(+),0,(−)三种情况. 表 5.13 列出了 41 种约化胞的标积表示. 指标化结果,经约化获得约化胞后,首先观察其对称标积属于上述四种情况的哪一种,而后考虑不对称标积. 除了观察不对称标积(+),0,(−)外,还要注意不对称标积与对称标积有什么关系. 表 5.13 中不对称标积排列排序为从(+)到(−).

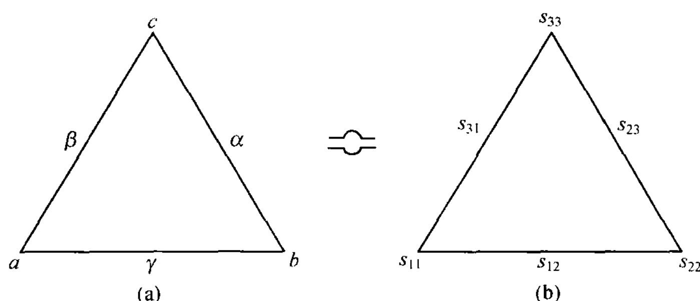


图 5.16　晶胞的表示法

（a）点阵常数表示法；（b）标积表示法

表 5.12　约化胞标积表示法的数目（括号中的数字为不考虑重复表示后的数目）

晶系	晶胞类型				
	P	*I*	*F*	*C*	*R*
立方	1(1)	1(1)	1(1)		
四方	2(1)	3(3)			
六角	2(1)				
三角					4(3)
正交	1(1)	3(3)	2(2)	5(2)	
单斜	3(1)	3(3)[1)]		8(3)	
三斜	2(1)				

1）布拉维单斜体心晶胞可以用单斜 *C* 心晶胞表示，也可以用单斜体心晶胞表示.

5.7.4　约化胞变换为标准单胞

假如标准单胞是初基的，则约化胞的轴与标准单胞的晶轴是一致的. 约化胞就是标准单胞. 在其他情况下，标准单胞轴 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}$ 可从约化胞的轴 $\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2,\boldsymbol{t}_3$ 变换而得. 其变换的关系式如同式(5.60)所示

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A} &= u_1\boldsymbol{t}_1 + v_1\boldsymbol{t}_2 + w_1\boldsymbol{t}_3 \\ \boldsymbol{B} &= u_2\boldsymbol{t}_1 + v_2\boldsymbol{t}_2 + w_2\boldsymbol{t}_3 \\ \boldsymbol{C} &= u_3\boldsymbol{t}_1 + v_3\boldsymbol{t}_2 + w_3\boldsymbol{t}_3 \end{aligned}\right\} \tag{5.66}$$

对于各种不同类型约化胞的变换系数 u,v,w 列在表 5.13 中，轴间夹角可用式(5.62)或式(5.63)来计算. 对于一部分晶系，由于轴间夹角是确定值，无需计算. 三斜晶系只有初基晶胞，由于初基晶胞与约化胞的轴是相一致的，约化胞的轴间夹角也即为三斜初基晶胞的轴间夹角，因此实际上真正需要计算的只有单斜晶系的 β 角.

表 5.13　尼格利约化胞表示法

对称标积	不对称标积			晶系	晶胞类型	坐标轴变换系数 u,v,w		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}			$\boldsymbol{A}=u_1\boldsymbol{t}_1+v_1\boldsymbol{t}_2+w_1\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{B}=u_2\boldsymbol{t}_1+v_2\boldsymbol{t}_2+w_2\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{C}=u_3\boldsymbol{t}_1+v_3\boldsymbol{t}_2+w_3\boldsymbol{t}_3$
$s_{11}=s_{22}=s_{33}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	立方	F	1 $\bar{1}$ 1	1 1 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 1 1
	s_{23}	s_{23}	s_{23}	三角	R	1 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
	0	0	0	立方	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	三角	R	1 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	立方	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
	$\frac{1}{2}(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{12})$	$\frac{1}{2}(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{12})$	$\bar{s}_{12}$	四方	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31})$	正交	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
$s_{11}=s_{22}\neq s_{33}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	三角	R	1 0 0	$\bar{1}$ 1 0	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3
	0	0	0	四方	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	六角	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\bar{s}_{12}$	正交	C	1 1 0	$\bar{1}$ 1 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{12}$	单斜	C	1 1 0	$\bar{1}$ 1 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	四方	I	1 0 0	0 1 0	1 1 2
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$(s_{11}-2\bar{s}_{23})$	正交	F	1 $\bar{1}$ 0	1 1 2	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31})$	单斜	I	0 1 1	1 1 0	1 0 1
$s_{11}\neq s_{22}=s_{33}$	$\frac{1}{4}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	四方	I	0 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1 0 0
	s_{23}	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	正交	I	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 1 1	0 $\bar{1}$ 1
	0	0	0	四方	P	0 1 0	0 0 1	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	0	0	六角	P	0 1 0	0 0 1	1 0 0
	$\bar{s}_{23}$	0	0	正交	C	0 1 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0
	$\frac{1}{2}\left(\bar{s}_{22}-\frac{1}{3}\bar{s}_{11}\right)$	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	三角	R	1 2 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$\bar{s}_{31}$	单斜	C	0 1 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0

续表

对称标积	不对称标积			晶系	晶胞类型	坐标轴变换系数 u,v,w		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}			$\boldsymbol{A}=u_1\boldsymbol{t}_1+v_1\boldsymbol{t}_2+w_1\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{B}=u_2\boldsymbol{t}_1+v_2\boldsymbol{t}_2+w_2\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{C}=u_3\boldsymbol{t}_1+v_3\boldsymbol{t}_2+w_3\boldsymbol{t}_3$
$s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}$	$\frac{1}{4}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	正交	F	$\bar{1}$ 2 0	$\bar{1}$ 0 2	1 0 0
	s_{23}	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	单斜	I	1 0 $\bar{1}$	1 0 0	$\bar{1}$ 1 1
	$\frac{1}{2}s_{12}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	s_{12}	单斜	C	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 0 2	0 1 0
	$\frac{1}{2}s_{31}$	s_{31}	$\frac{1}{2}s_{11}$	单斜	C	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 2 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}s_{22}$	$\frac{1}{2}s_{12}$	s_{12}	单斜	C	0 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 2	1 0 0
	s_{23}	s_{31}	s_{12}	三斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	0	正交	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	$\bar{s}_{31}$	0	单斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\bar{s}_{12}$	单斜	P	1 0 0	0 0 1	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	0	0	单斜	P	0 1 0	1 0 0	0 0 1
	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	正交	C	1 0 0	$\bar{1}$ 0 $\bar{2}$	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	单斜	C	1 0 2	1 0 0	0 1 0
	0	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	正交	C	1 0 0	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	单斜	C	1 2 0	1 0 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	0	0	正交	C	0 1 0	0 $\bar{1}$ $\bar{2}$	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\bar{s}_{31}$	0	单斜	C	0 1 2	0 1 0	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	正交	I	1 0 0	0 1 0	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	$\bar{s}_{12}$	单斜	I	1 0 0	1 1 2	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$\bar{s}_{12}$	三斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1

5.7.5 约化处理应用实例

在上述三种约化处理方法中,图解法比较直观,但准确度低. 计算法虽然准确,但比较繁琐. 解析法是比较方便和准确的一种方法. 下面举出初基晶胞和带心的晶胞作为例子加以说明.

例一 初基晶胞:$MgWO_4$ 晶体经伊藤法指标化后点阵常数按 $a<b<c$ 顺序排列如下:

$$\left.\begin{aligned} a &= 4.693\text{Å}, \quad \alpha = 131.00^\circ \\ b &= 4.935\text{Å}, \quad \beta = 89.57^\circ \\ c &= 7.524\text{Å}, \quad \gamma = 90.665^\circ \end{aligned}\right\} \tag{5.67}$$

用式(5.67)的数据，得

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 = a_1^2 = 22.02, \quad \cos\alpha_1 = -0.6561$$

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = b_1^2 = 24.36, \quad \cos\beta_1 = 0.0075$$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 = c_1^2 = 56.61, \quad \cos\gamma_1 = -0.0116$$

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 = b_1 c_1 \cos\alpha_1 = -24.37$$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 = a_1 c_1 \cos\beta_1 = 0.265$$

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = a_1 b_1 \cos\gamma_1 = -0.269$$

这些数据的标积图示见图5.17(a). $|\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1| > \frac{1}{2}b^2$，由于 $c > b > a$，应先约化 $\boldsymbol{c}_1$，这个约化比较方便的是在 $\boldsymbol{c}_1$ 矢量中加 $\boldsymbol{b}_1$ 矢量，直至 $|\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2| \leqslant \frac{1}{2}b_1^2$，其中 $\boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{c}_1 + n\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{b}_1$，这可用解析法进行计算

$$\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 + nb_1^2 = -24.37 + 24.36n \tag{5.68}$$

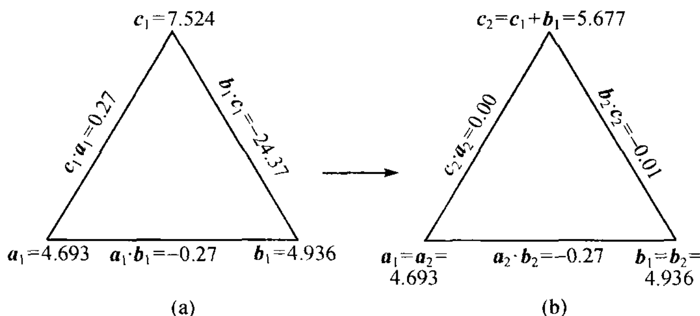


图5.17　$MgWO_4$ 晶胞约化图示

(a) 初始晶胞；(b) 约化晶胞

利用关系式(5.68)，可以很快地确定附加几个 $\boldsymbol{b}_1$ 平移到 $\boldsymbol{c}_1$，使 $\boldsymbol{c}_1$ 约化. 在这个例子中 $n = 1$，标积 $\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2$ 接近于0，所以，新的轴为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}_2 &= \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{b}_2 &= \boldsymbol{b}_1 \\ \boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{c}_1 + \boldsymbol{b}_1 \end{aligned} \tag{5.69}$$

其相应的不对称标积为

$$
\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2 &= \boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1 = -0.269\\
\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1) = \boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1^2\\
&= -24.37+24.36 = -0.01\\
\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{a}_2 &= (\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
&= 0.265-0.269 = -0.004
\end{aligned}\right\} \tag{5.70}
$$

式(5.69)和式(5.70)的新标积见图 5.17(b). 从图 5.17(b)可见,进一步约化其标积将增加,所以约化结束.

约化胞的 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 轴保持不变,由于 $\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1$,点阵常数 c 值可标乘确定

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} &= (\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\\
c^2 &= c_1^2+2\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+b_1^2\\
&= 56.61+2(-24.37)+24.36 = 32.23\\
c &= 5.677\text{Å}
\end{aligned}
$$

由于 $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}$ 的标积为 0,所以 α 和 β 均为 90°,而 γ 角可根据式(5.62)求得

$$
\cos\gamma = \frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}}{ab} = \frac{-0.269}{23.165}
$$

$$
\gamma = 90.67°
$$

$MgWO_4$ 的尼格利约化胞的表示式为

$$
\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33}\\ s_{23} & s_{31} & s_{12}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 22.02 & 24.36 & 32.23\\ -0.01 & -0.004 & -0.269\end{bmatrix}
$$

$$
\rightarrow \begin{bmatrix} s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}\\ 0 \quad 0 \quad s_{12}\end{bmatrix}
$$

根据尼格利约化胞表示式对照表 5.13,由于

$$
s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}
$$

不对称标积落入(-)区,可以很容易确定 $MgWO_4$ 属单斜晶系、初基晶胞. 单斜晶系标准单胞的唯一对称轴的取向为 b 轴. 因此约化胞的 c 轴应与 b 轴对调. γ 角转变为 β 角. 指标化结果见表 5.10.

例二 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 属体心正交点阵,但经指标化后所得到的初始晶胞的点阵常数为

$$
\left.\begin{aligned}
a &= 8.41\text{Å}, & \alpha &= 14.18°\\
b &= 11.68\text{Å}, & \beta &= 45.73°\\
c &= 18.07\text{Å}, & \gamma &= 43.95°
\end{aligned}\right\} \tag{5.71}
$$

由此可得

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 &= a_1^2 = 70.73, \quad \cos\alpha_1 = 0.9695 \\
\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= b_1^2 = 136.42, \quad \cos\beta_1 = 0.6980 \\
\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 &= c_1^2 = 326.52, \quad \cos\gamma_1 = 0.7200 \\
\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 &= b_1 c_1 \cos\alpha_1 = 204.63 \\
\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 &= c_1 a_1 \cos\beta_1 = 106.08 \\
\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= a_1 b_1 \cos\gamma_1 = 70.72
\end{aligned}\right\} \tag{5.72}$$

用式(5.72)的数值绘制标积三角形见图5.18(a)所示，首先约化最大的平移值$\boldsymbol{c}_1$，保持$\boldsymbol{a}_1$与$\boldsymbol{b}_1$不变，令

$$\boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{c}_1 - n\boldsymbol{b}_1$$

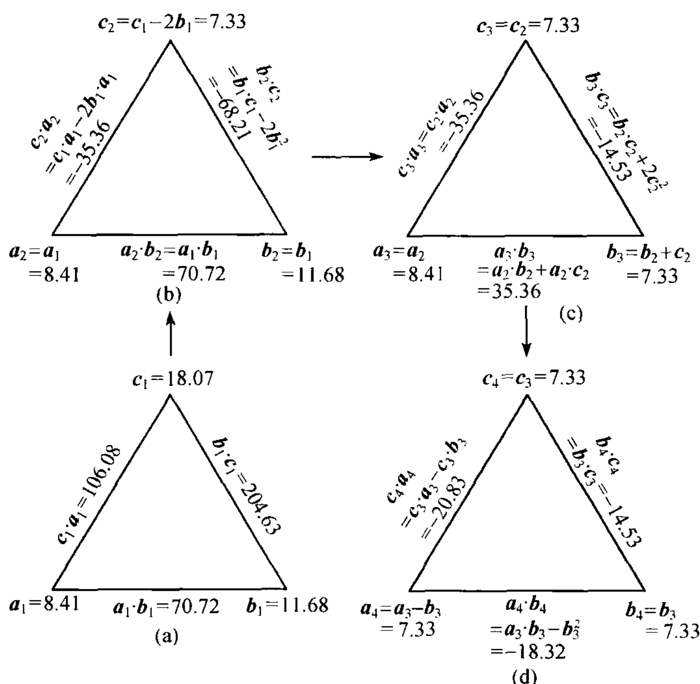


图5.18　$Zn(NH_3)_2Br_2$晶胞约化过程图示

利用下列关系式：

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{c}_2 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= (\boldsymbol{c}_1 - n\boldsymbol{b}_1) \cdot \boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 - nb_1^2 \\
&= 204.63 - 136.42n
\end{aligned} \tag{5.73}$$

从式(5.73)可见，从$\boldsymbol{c}_1$中减去$1\boldsymbol{b}_1$和$2\boldsymbol{b}_2$标积$\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2$是相同的

$$n = 1, \quad \boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = 204.63 - 136.42 = 68.21$$

$$n = 2, \quad \boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = 204.63 - 136.42 \times 2 = -68.21$$

计算得到的 $\boldsymbol{c}$ 也是相同的.

$$n=1,\quad c_2^2=c_1^2-2\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+b_1^2$$
$$=326.52-409.26+136.42$$
$$=53.68$$
$$c=7.33\text{Å}$$
$$n=2,\quad c_2^2=c_1^2-4\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+4b_1^2$$
$$=326.52-818.52+545.68$$
$$=53.68$$
$$c=7.33\text{Å}$$

第一步约化后所得结果见图 5.18(b),约化后的

$$c<a<b$$

现在最长的平移量 $\boldsymbol{b}_2$,这个平移的约化可通过减去 $\boldsymbol{a}_2\left(因为\ \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2>\frac{1}{2}b_2^2\right)$或加上(或减去)$\boldsymbol{c}_2\left(因为\ \boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2>\frac{1}{2}c_2^2\right)$实现. 由于平移 $\boldsymbol{c}_2$ 已被约化,加 $\boldsymbol{c}_2$ 到 $\boldsymbol{b}_2$ 上,即 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{c}_2$,约化后如图 5.18(c)所示. 最后再约化剩下最长的平移 $\boldsymbol{a}_3$,从 $\boldsymbol{a}_3$ 中减去 $\boldsymbol{b}_3$,但是如果将 $\boldsymbol{c}_3$ 加到 $\boldsymbol{a}_3$ 上,将产生多一步的约化. $\boldsymbol{a}_4=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{b}_3$ 约化结果见图 5.18(d). 从图 5.18(d)可见,再进一步约化已不可能.

图 5.18(d)约化胞可写成尼格利表达式如下:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 53.68 & 53.68 & 53.68 \\ -14.53 & -20.83 & -18.32 \end{bmatrix}$$

$$\rightarrow\begin{bmatrix} s_{11} & s_{11} & s_{11} \\ \bar{s}_{23} & \bar{s}_{31} & (\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31}) \end{bmatrix}$$

如果 $\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{b}_1$[即式(5.73)中 $n=1$],则 $\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{a}_2=35.36$,$\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{b}_2=68.21$,与 $n=2$ 的结果相比,符号相反,数值相同. 当约化 $\boldsymbol{b}$ 时,如让 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2-\boldsymbol{c}_2$(而不是 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{c}_2$),则 $\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{c}_3=14.53$; $\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{b}_3=35.36$;继而约化 $\boldsymbol{a}$,让 $\boldsymbol{a}_4=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{b}_3$,则 $\boldsymbol{a}_4\cdot\boldsymbol{b}_4=18.32$; $\boldsymbol{a}_4\cdot\boldsymbol{c}_4=20.83$.

同样可获得约化胞的尼格利表达式

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 53.68 & 53.68 & 53.68 \\ 14.53 & 20.83 & 18.32 \end{bmatrix}$$

与图 5.18(d)所示的不对称标积只是符号相反,其数值相同.

$Zn(NH_3)_2Br_2$ 的对称标积相等,即 $s_{11}=s_{22}=s_{33}$,不对称标积为(-),3 个不对称标积不等于 0,也互不相等,但它们相加等于 $\bar{s}_{11}$,即

$$-14.53+(-20.83)+(-18.32)=-53.68=\bar{s}_{11}$$

将约化后所得结果对照表 5. 13，可以确定 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 属于正交晶系，体心晶胞. 根据表 5. 13 的坐标轴变换系数为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

所以正交晶系的 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 的点阵常数 A,B,C 为

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{A} &= \boldsymbol{a}_4 + \boldsymbol{c}_4 \\
A^2 &= a_4^2 + 2\boldsymbol{a}_4 \cdot \boldsymbol{c}_4 + c_4^2 \\
&= 53.68 - 41.66 + 53.68 = 65.70 \\
A &= 8.01\text{Å} \\
\boldsymbol{B} &= \boldsymbol{a}_4 + \boldsymbol{b}_4 \\
B^2 &= a_4^2 + 2\boldsymbol{a}_4 \cdot \boldsymbol{b}_4 + b_4^2 \\
&= 53.68 - 36.64 + 53.68 = 70.72 \\
B &= 8.41\text{Å} \\
\boldsymbol{C} &= \boldsymbol{b}_4 + \boldsymbol{c}_4 \\
C^2 &= b_4^2 + 2\boldsymbol{b}_4 \cdot \boldsymbol{c}_4 + c_4^2 \\
&= 53.68 - 29.06 + 53.68 = 78.30 \\
C &= 8.85\text{Å}
\end{aligned}$$

由于晶体属于正交晶系，轴间夹角全为 90°.

§5.8　齐次轴与德莱尼(Delaunay)约化

5.8.1　齐次轴

如图 5. 19 所示，对于三维晶胞，体对角线等于三个棱边的矢量和，$\bar{\boldsymbol{d}}$ 表示相反的方向

$$\left.\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{d}} &= \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c} \\ \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c} + \boldsymbol{d} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{5.74}$$

由于四个矢量之和为 0，它们组成三维齐次轴参数组. 有四种方法挑选三个齐次轴矢量：$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$；$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{d}$；$\boldsymbol{a},\boldsymbol{c},\boldsymbol{d}$ 和 $\boldsymbol{b},\boldsymbol{c},\boldsymbol{d}$. 由这些的结合所确定的四种晶胞可以看成是其三维同族晶胞组，齐次轴间的夹角为 $\alpha = \hat{\boldsymbol{bc}}$，$\beta = \hat{\boldsymbol{ac}}$，$\gamma = \hat{\boldsymbol{ab}}$，$\lambda = \hat{\boldsymbol{ad}}$，$\mu = \hat{\boldsymbol{bd}}$和 $\nu = \hat{\boldsymbol{cd}}$.

四个矢量的标积为

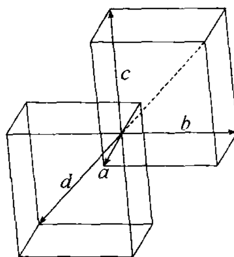


图 5.19 三维晶胞齐次轴

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} &= ab\cos\gamma \\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} &= ac\cos\beta \\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d} &= ad\cos\lambda \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} &= bc\cos\alpha \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d} &= bd\cos\mu \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d} &= cd\cos\nu \end{aligned}\right\} \tag{5.75}$$

三维齐次轴的计算优点在于:其中每一个轴矢量长度的平方等于该轴矢量与其他三个轴矢量标积和的负值. 根据关系式(5.74),由于

$$\boldsymbol{a} = -(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}) \tag{5.76}$$

$$\boldsymbol{b} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}) \tag{5.77}$$

$$\boldsymbol{c} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{d}) \tag{5.78}$$

$$\boldsymbol{d} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}) \tag{5.79}$$

将 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c},\boldsymbol{d}$ 分别标乘式(5.76),(5.77),(5.78)和(5.79)的两边,得

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} = a^2 = -(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.80}$$

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} = b^2 = -(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.81}$$

$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} = c^2 = -(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.82}$$

$$\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{d} = d^2 = -(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{c}) \tag{5.83}$$

5.8.2 晶胞的齐次轴表示法

通常用一个晶胞来表示一个具体的点阵,假如晶胞的棱边为 a,b,c,其轴间夹角为 α,β,γ,则该晶胞可用 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 六个参数来表示. 但它也可用轴矢量的标积来表示. 为书写方便,把轴 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 分别记以 1,2 和 3. 全部标积组合可用矩阵形式表示

$$\begin{array}{c|ccc} & \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c} \\ \hline \boldsymbol{a} & s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ \boldsymbol{b} & s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ \boldsymbol{c} & s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{array} \tag{5.84}$$

由于 $s_{12}=s_{21}, s_{13}=s_{31}, s_{23}=s_{32}$,因此在矩阵中只有六个不同的数值. 通常为描述晶胞也可以用六个标积即 $s_{11}, s_{22}, s_{33}, s_{23}, s_{31}$ 和 s_{12} 来表示. 晶胞的点阵常数与标积的关系分别为

$$\left.\begin{aligned}
a &= \sqrt{a^2} = \sqrt{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}} = \sqrt{s_{11}} \\
b &= \sqrt{b^2} = \sqrt{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}} = \sqrt{s_{22}} \\
c &= \sqrt{c^2} = \sqrt{\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}} = \sqrt{s_{33}} \\
\cos\alpha &= \frac{bc\cos\alpha}{bc} = \frac{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}}{bc} = \frac{s_{23}}{\sqrt{s_{22}s_{33}}} \\
\cos\beta &= \frac{ca\cos\beta}{ca} = \frac{\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}}{ca} = \frac{s_{31}}{\sqrt{s_{33}s_{11}}} \\
\cos\gamma &= \frac{ab\cos\gamma}{ab} = \frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}}{ab} = \frac{s_{12}}{\sqrt{s_{11}s_{22}}}
\end{aligned}\right\} \tag{5.85}$$

当应用齐次轴来表示晶胞时，由于有四个齐次轴参数和六个轴间角共 10 个参数，表示晶胞只需六个参数，因此也有多种表示法. 四个齐次轴矢量，其标积将会有 16 个

$$\begin{array}{c|cccc}
 & \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c} & \boldsymbol{d} \\
\hline
\boldsymbol{a} & s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} \\
\boldsymbol{b} & s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} \\
\boldsymbol{c} & s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} \\
\boldsymbol{d} & s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44}
\end{array} \tag{5.86}$$

由于 $\boldsymbol{s}_{12}=\boldsymbol{s}_{21}$, $\boldsymbol{s}_{13}=\boldsymbol{s}_{31}$, …，实际上只有 10 个不同的标积. 这 10 种标积也不都是独立的，其中式(5.86)中的每一行或列的和都分别为 0，例如第一行：由于

$$s_{11}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a},\quad s_{12}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b},\quad s_{13}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c},\quad s_{14}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}$$

它们的和为$\boldsymbol{s}_{11}+\boldsymbol{s}_{12}+\boldsymbol{s}_{13}+\boldsymbol{s}_{14}$

$$\begin{aligned}
&=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}\\
&=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d})\\
&=\boldsymbol{a}\cdot 0=0
\end{aligned} \tag{5.87}$$

因此，式(5.86)16 个标积中只有六个是独立的，即 s_{12}, s_{13}, s_{14}, s_{23}, s_{24}, s_{34}. 假如用齐次轴来表示晶胞时，则可用六个标积 s_{ij}来表示.

西林(Selling)[1]首先建议这六个标积按下列直角矩阵形式书写：

$$\begin{bmatrix} s_{23} & s_{13} & s_{12} \\ s_{14} & s_{24} & s_{34} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} bc\cos\alpha & ac\cos\beta & ab\cos\gamma \\ ad\cos\lambda & bd\cos\mu & cd\cos\nu \end{bmatrix}$$

德莱尼[1]广泛应用齐次轴参数来表示晶胞，由于西林所采用的将独立坐标分为两组，每组三个，直角矩阵的形式，用这种方法来说明这些标积的特性是不方便的. 因此，德莱尼建议用图 5.20 所示的四面体的六个边来表示标积. 在四面体的

顶点,括号中的数字不表示晶胞的部分,它只是强调,从这个顶点引出的三个标积都包含有这个括号中的数字. 虽然德莱尼四边形具有四面体在基面上投影的形式,但它只能理解为四角矩阵.

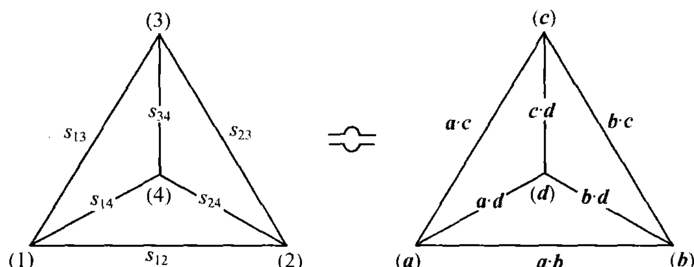


图 5.20 德莱尼约化四面体表示法

5.8.3 德莱尼约化法

约化胞的要求是全部轴间角均大于或等于 90°,即其标积不能为正值,只能是负值或等于 0. 对于三维情况,德莱尼约化法比较复杂. 让初始晶胞的 α,β 角为钝角,而 γ 角为锐角[见图 5.21(a)]. 从锐角转变为钝角可以用改变其中一个矢量方向的方法来实现,例如为使 γ 变为钝角,改变 $\boldsymbol{a}$ 轴的方向[见图 5.21(b)]. 但这不仅仅改变了与 $\boldsymbol{a}$ 轴有关的 γ 角,同时也使 β 角从钝角改变为锐角. 为了克服这个困难,除了 $\boldsymbol{a}$ 改变方向外,德莱尼采取新的 $\boldsymbol{c}$ 轴,为初始晶胞的 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$ 轴[见图 5.21(c)],其结果使 β 转变为钝角,保证了晶胞对角线的减短,这就是德莱尼约化法的中心思想.

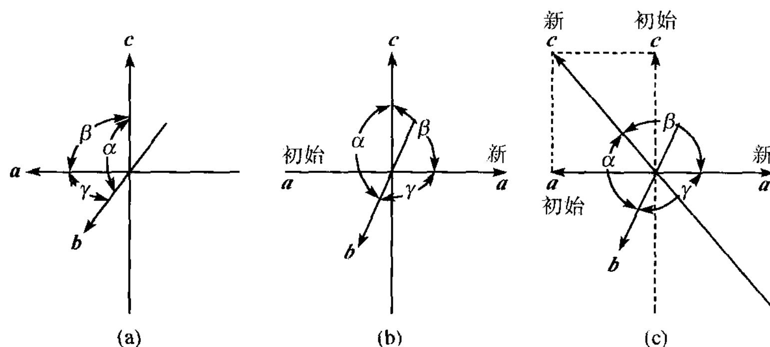


图 5.21 三维晶胞坐标轴变换方向

德莱尼约化法可用解析法加以说明,将 γ 从锐角转变为钝角,$\boldsymbol{a}$ 必须改为 $-\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$保持不变,根据齐次轴关系式(5.74),可得下列关系式:

$$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a}-\boldsymbol{a}=0$$

$$-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a})+(\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a})=0 \tag{5.88}$$

因此,约化后 $\boldsymbol{c}$ 轴转变为 $\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}$,而 $\boldsymbol{d}$ 轴转变为 $\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a}$

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_2 &= -\boldsymbol{a}_1\\
\boldsymbol{b}_2 &= \boldsymbol{b}_1\\
\boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1\\
\boldsymbol{d}_2 &= \boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1=-(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{c}_1)
\end{aligned}\right\} \tag{5.89}$$

其相应的标积变换如下:

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2 &= -\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1\\
\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{c}_2 &= -\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)=-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
&= -\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{d}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1\\
&= -\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
&= \boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{d}_2 &= -\boldsymbol{a}_1\cdot(-\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1)=\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\
\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{d}_2 &= \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\
\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{d}_2 &= (\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)\cdot(-\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1)\\
&= -\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\
&= -\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{d}_1)\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\
&= \boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1
\end{aligned}\right\} \tag{5.90}$$

将式(5.90)改写为西林参数形式,其约化过程为

$$\left.\begin{aligned}
s_{12} &\to -s_{12}\\
s_{13} &\to s_{14}+s_{12}\\
s_{14} &\to s_{13}+s_{12}\\
s_{23} &\to s_{23}+s_{12}\\
s_{24} &\to s_{24}+s_{12}\\
s_{34} &\to s_{34}-s_{12}
\end{aligned}\right\} \tag{5.91}$$

其约化法见图5.22. 德莱尼的六个标积的变换的约化法,由于比较简单,得到广泛的应用. 其约化方法包括以下几点:

变换 s_{12} 正值为负值;

将 s_{12} 正参数从对面的 s_{34} 的参数中减去,得 $s_{34}-s_{12}$;

将 s_{12} 正参数加在其他的四个参数上,分别得 $s_{14}+s_{12}$, $s_{13}+s_{12}$, $s_{23}+s_{12}$ 和 $s_{24}+s_{12}$;

将含有变换轴方向矢量(在这个例子中是 $\boldsymbol{a}$ 轴)的两个标积的位置进行对换,

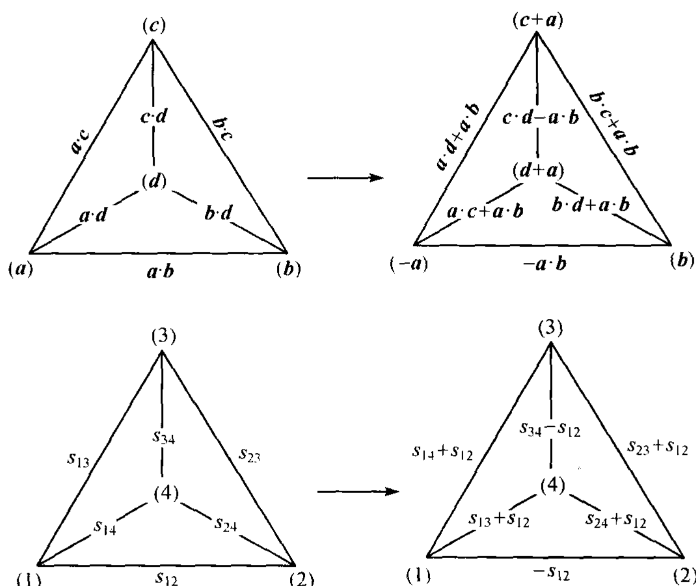


图 5.22　德莱尼四面体约化标积变换图示

即 $s_{14}+s_{12}$ 和 $s_{13}+s_{12}$ 的位置对换;

重新标定六个标积的记号,如图 5.22 右边所示.

经变换后新齐次轴矢量的平方和为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_2^2+\boldsymbol{b}_2^2+\boldsymbol{c}_2^2+\boldsymbol{d}_2^2 &= (-\boldsymbol{a}_1)^2+\boldsymbol{b}_1^2+(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)^2+(\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1)^2 \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+2\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2+2\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_1^2 \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2+2\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{d}_1) \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2-2\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1
\end{aligned}
\tag{5.92}
$$

从式(5.92)可见,从 s_{12} 正标积转变为负值时,将导致($\boldsymbol{a}^2+\boldsymbol{b}^2+\boldsymbol{c}^2+\boldsymbol{d}^2$)值减小 $2\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$,假如在一组新的标积中仍含有一个正值,则必须重复上面的约化操作,直至所有标积为负值或 0 为止.

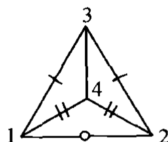
5.8.4　24 种德莱尼约化四面体

德莱尼约化四面体总共有 24 种,见图 5.23 所示. 每一种布拉维点阵相当一种或几种德莱尼约化四面体. 将指标化所得结果,经德莱尼法约化后得到的约化四面体标积与图 5.23 中的 24 种约化四面体进行比较,以确定其所属晶系. 而后按表 5.14 所列的相应关系式,变换为标准晶胞的点阵常数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$. 进行约化四面体与图 5.23 比较时,必须注意以下两点:

晶系	点阵类型			
	P	C	I	F
立方				
四方				
六角(三角)	H　R　R			
正交				
单斜				
三斜				

图 5.23　24 种德莱尼约化四面体图示

德莱尼四面体符号说明：○—标积量为零，相同短划线数的标积量相等．单斜 C 心图例：



$s_{12}=0$，

$s_{13}=s_{23}$，

$s_{14}=s_{24}$.

第一,要考虑四面体图上 0 标积的存在. 当存在 0 标积的时候,将发生标积为 0 的两个矢量方向挑选的不确定性. 这是由于一个轴矢量向相反方向变换时,其轴间夹角从 90°转变为 270°,其余弦值均为 0,不发生变化. 因此,在四面体图上,有一标积为 0 时,将会有两种晶胞. 同理,如果在四面体图上有两个标积为 0,则将会有三种晶胞.

第二,必须注意图 5.23 所示的 24 种四面体图的对称性是最少的对称性. 有时可能会有偶然的原因附加了等值标积,在这种情况下,所附加的对称性并不是四面体约化胞的特殊要求,这些附加等值标积并不意味着出现了约化胞的新类型.

5.8.5 德莱尼约化法应用实例

本节仍然取经伊藤法指标化后 $MgWO_4$ 的点阵常数为例. $MgWO_4$ 点阵常数按 $a<b<c$ 顺序排列如下:

$$a = 4.693\text{Å},\quad \alpha = 131.00°$$
$$b = 4.935\text{Å},\quad \beta = 89.57°$$
$$c = 7.524\text{Å},\quad \gamma = 90.67°$$

其标积值为

$$s_{11} = a^2 = 22.02$$
$$s_{22} = b^2 = 24.36$$
$$s_{33} = c^2 = 56.61$$
$$s_{12} = ab\cos\gamma = -0.269$$
$$s_{23} = bc\cos\alpha = -24.37$$
$$s_{31} = ca\cos\beta = 0.265$$
$$s_{14} = -(s_{11}+s_{12}+s_{13})$$
$$= -(22.02-0.269+0.265) = -22.024$$
$$s_{24} = -(s_{21}+s_{22}+s_{23})$$
$$= -(-0.269+24.36-24.37) = 0.279$$
$$s_{34} = -(s_{31}+s_{32}+s_{33})$$
$$= -(0.265-24.37+56.61) = -32.505$$

利用上列的 6 个不对称标积值,给出德莱尼四面体图,见图 5.24(a). 德莱尼四面体约化法的第一步是将标积中的正值 s_{13}转换为负值,然后从 s_{24}中减去 s_{13},其余的标积都相应加上 s_{13},最后将 s_{12}与 s_{14}的标积对换位置,即得到经第一次约化后所得的德莱尼四面体,见图 5.24(b),这时标积中已无正值,约化终了. 将图 5.24(b)的四面体与图 5.23 相比较,并不能找到与其相应的德莱尼四面体. 但是,实际

表 5.14　德莱尼约化四面体变换参数关系式

<table>
<tr><td rowspan="2">晶系</td><td colspan="4">点阵类型</td></tr>
<tr><td colspan="2">P</td><td colspan="2">C</td></tr>
<tr><td>立方</td><td colspan="2">$a=b=c=\sqrt{-s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>四方</td><td colspan="2">$a=b=\sqrt{-s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td rowspan="2">六角
(三角)</td><td rowspan="2">$a=b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=120°$</td><td>$a=\sqrt{-s_{14}-2s_{12}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{-s_{14}-2s_{12}}\right)$</td><td colspan="2" rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>$a=\sqrt{-s_{14}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{-s_{14}}{-s_{14}-s_{31}}\right)$</td></tr>
<tr><td>正交</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-s_{14}}$
$b=\sqrt{-s_{24}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-2s_{14}-4s_{12}}$
$b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">单斜</td><td colspan="2" rowspan="2">$a=\sqrt{-s_{14}-s_{12}}$
$b=\sqrt{-s_{12}-s_{24}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{2s_{31}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{31}-s_{34}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{-4s_{34}-4s_{23}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{23}}{ab}\right)$</td></tr>
<tr><td>$a=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{31}-s_{34}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}-4s_{12}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{-4s_{23}-2s_{31}}$
$b=\sqrt{-s_{23}-s_{14}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{23}}{ab}\right)$</td></tr>
<tr><td>三斜</td><td>$a=\sqrt{-s_{14}-s_{13}}$
$b=\sqrt{-s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-s_{23}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$
$\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$
$\gamma=90°$</td><td>$a=\sqrt{-s_{12}-s_{14}-s_{31}}$
$b=\sqrt{-s_{12}-s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-s_{23}-s_{34}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$
$\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ab}\right)$</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

续表

晶系	点阵类型		
	P		C
三斜	$a=\sqrt{-s_{14}-s_{31}}$ $b=\sqrt{-s_{24}-s_{23}}$ $c=\sqrt{-s_{23}-s_{34}-s_{31}}$ $\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$ $\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$ $\gamma=90°$		

晶系	I		F
立方	$a=b=c=2\sqrt{-s_{14}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$		$a=b=c=2\sqrt{-s_{14}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
四方	$a=b=\sqrt{-2s_{12}-2s_{14}}$ $c=2\sqrt{-s_{14}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=b=\sqrt{-2s_{14}}$ $c=2\sqrt{-s_{14}-s_{34}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$		
六角(三角)			
正交	$a=\sqrt{-2s_{12}-2s_{14}}$ $b=\sqrt{-2s_{14}-2s_{31}}$ $c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{12}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$ $a=\sqrt{-2s_{31}}$ $b=\sqrt{-2s_{14}}$ $c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$a=\sqrt{-2s_{24}}$ $b=\sqrt{-2s_{14}}$ $c=\sqrt{-2s_{14}-2s_{24}-4s_{34}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$a=\sqrt{-4s_{14}-4s_{12}}$ $b=\sqrt{-4s_{14}-4s_{34}}$ $c=\sqrt{-4s_{14}}$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
单斜	$a=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}-4s_{34}}$ $b=\sqrt{-2s_{31}-s_{12}-s_{34}}$ $c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}+2s_{34}}{ab}\right)$		
三斜			

上，图 5.24(b)是具有两个相邻为 0 的标积的约化四面体，它与德莱尼初基单斜晶胞的四面体具有相同的对称性. 考虑到德莱尼四面体是在某一面上投影的三维矩阵，任取四面体的一个顶点，投影在基面三角形上都是等价的，图 5.24(b)是点(4)投影到三角形(1)，(2)，(3)上，如果让顶点(3)投影到三角形(1)，(2)，(4)上，则转变为图 5.24(c)所示的德莱尼四面体. 图 5.24(c)的对称性则与德莱尼四面体(图 5.23)的初基单斜晶系相同. 对于单斜晶系，通常采用轴间角 α 和 γ 为 90°，(4)为 $\boldsymbol{b}$ 轴，短矢量为 $\boldsymbol{a}$ 轴，长矢量为 $\boldsymbol{c}$ 轴.

约化后晶胞点阵常数可按式(5.85)和式(5.87)或表 5.14 的关系式求得，应注意表 5.14 的标积下标是按德莱尼标准四面体，即顶点(4)投影到三角形(1)(2)(3)上标记的. 根据表 5.14 可求得

$$a = \sqrt{-s_{14} - s_{12}} = \sqrt{0.27 + 21.75} = 4.693\text{Å}$$

$$b = \sqrt{-s_{34}} = \sqrt{32.24} = 5.678\text{Å}$$

$$c = \sqrt{-s_{12} - s_{24}} = \sqrt{21.75 + 24.10} = 6.771\text{Å}$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-21.75}{4.693 \times 6.771}\right) = \cos^{-1}(-0.6845)$$

$$\beta = 133.19°$$

同样，让 $\boldsymbol{d}$ 轴取代 $\boldsymbol{c}$ 轴作为晶胞的一个基矢，利用式(5.85)和式(5.87)可获得同样的结果.

在(5.8.4)节已讨论到，德莱尼约化法的缺点之一是当约化四面体中存在标积为 0 时，其晶胞将出现非单一性. 对于 $MgWO_4$ 的例子，出现两个为 0 的标积，因此存在三种单斜晶胞的可能性. 让 $\boldsymbol{b}$ 轴垂直于纸面，$\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 轴矢量则根据用德莱尼方法约化所得的 $\boldsymbol{a}$ 轴和 $\boldsymbol{c}$ 轴的长度，以及它们轴间角 β 值来标绘，见图 5.25. 图 5.25(b)为经德莱尼法约化后的晶胞，图 5.25(a)为 $\boldsymbol{a}$ 取相反方向，新的 $\boldsymbol{c}$ 轴则为 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$. 图 5.25(c)中取 $\boldsymbol{c}$ 轴相反方向，新 $\boldsymbol{a}$ 轴则为 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$. 由于 $a<c$，$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})<\boldsymbol{c}$，因此，$MgWO_4$ 真正的约化胞应为图 5.25(a). 即

$$\boldsymbol{a} = -\boldsymbol{a}_1$$

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_1 \quad \text{保持不变}$$

$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{c}_1$$

由此得 $MgWO_4$ 单斜晶系的晶胞常数如下：

$$a = 4.693\text{Å}$$

$$b = 5.678\text{Å}$$

$$\boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{c} = a_1^2 + 2\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 + c_1^2 = 22.024 - 43.496 + 45.846 = 24.374$$

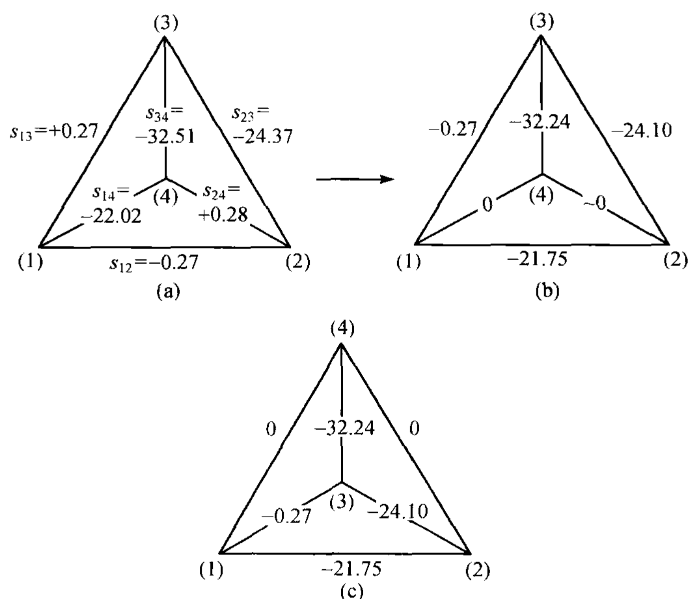


图 5.24　$MgWO_4$ 德莱尼约化法图示

$$c = 4.937\text{Å}$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1)}{ac}\right)$$

$$= \cos^{-1}\left(\frac{-a_1^2-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-0.276}{23.169}\right)$$

$$= \cos^{-1}(-0.0119)$$

$$\beta = 90.68°$$

从上面的例子可以看出,用德莱尼约化四面体所得的初始晶胞不一定是约化胞,因此§5.7中所叙述的约化方法应优先选用.

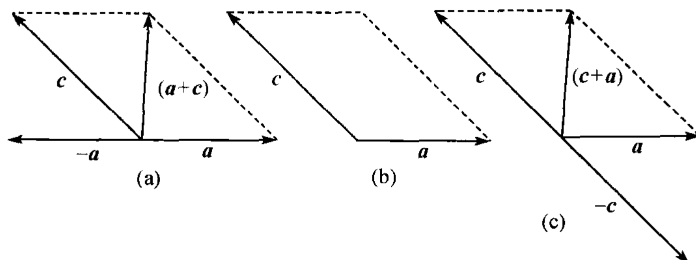


图 5.25　单斜晶系德莱尼约化晶胞三种情况

§5.9　指标化结果正确性的判据

粉末衍射线指标化是一种数学上拼凑的结果,由于实验结果不同程度偏离真实,因此指标化结果是否正确,不能简单地从计算值与观察值的符合程度来判断.因为只要采用晶胞体积足够大和低对称晶系,所有的衍射线的观察值均可被指标化.再者,可能出现多解,这种情况在用计算机程序进行指标化时更容易出现,这就需要从中选择正确的解.因此,发展了各种对指标化结果是否正确的判据.

5.9.1　德沃尔夫(de Wolff)的品质因数判据

德沃尔夫[46]提出用品质因素 M 作为粉末衍射花样标定指数结果可靠性的判据.

$$M_{20} = Q_{20}/2\bar{\varepsilon}N_{20} \tag{5.93}$$

式中 M_{20} 是根据 20 个 Q 值计算得到的品质因素,Q_{20} 是第 20 个标定实测反射线的 Q 值,N_{20} 是计算到 Q_{20} 时的不同 Q 值的数目,$\bar{\varepsilon}$ 是这 20 条线的 Q 值的平均偏差.根据指标化结果的分析可知,如果在被标定 20 条衍射线内至多只有两条线未被指标化的情况下,当 $M_{20}=10\sim60$ 时,面指数标定结果可认为基本正确,若 M_{20} 低于 6,则标定结果值得怀疑,当 $M_{20}<3$ 时,所得结果就没有意义.

德沃尔夫品质因数 M 判据主要缺点是未被指标化的线,不进入优值计算.德沃尔夫把前 20 条未被指标化的衍射线认为是杂质导致的结果,这个假设不尽合理.在一般情况下,如果前 20 条衍射线能够全部被指标化,则这一指标化结果的判据错误的可能性很小.

5.9.2　史密斯(Smith)的 F_N 或 F_{20} 判据

这一判据是由史密斯(Smith)[47]提出的,它综合了衍射数据的精确性和完备性.F_N 定义为

$$F_N = \frac{1}{\langle\Delta 2\theta\rangle}\frac{N_{\text{obs}}}{N_{\text{calc}}} \text{ 或 } F_{20} = \frac{1}{\langle\Delta 2\theta\rangle}\frac{20}{N_{20}} \tag{5.94}$$

式中 $\langle\Delta 2\theta\rangle$ 为 2θ 值的平均偏差,N_{obs} 为被观察到的衍射线数目,N_{calc} 是计算到第 N 条观察衍射线位置所可能出现的衍射线数目,N_{20} 是计算到第 20 条观察衍射线位置所得的衍射线数目.在指标化过程中,当晶胞参数被不恰当地放大后,尽管绝对平均偏差 $|\Delta 2\theta|$ 变小,但衍射线的完备性将会很差,$N_{\text{obs}}/N_{\text{calc}}\ll 1$,$F_N$ 值下降.

F_N 值愈大,其结果愈可靠.表 5.15 为部分实验结果 F_{20} 与 M_{20} 的比较.从表

5.15 可见，一般情况下，两者的结果是一致的.

表 5.15 F_{20}值 M_{20}值的比较

化合物	晶系	$V/Å^3$	$\|\Delta 2\theta\|/(°)$	$\bar{\varepsilon}/10^{-3}$	N_{20}	M_{20}	F_{20}
β-$Mg(CH_3COO)_2$	三斜	946	0.009	4.1	34	24	65
$K_2Zn_2V_{10}O_{18}$	三斜	892	0.017	7.4	34	14	35
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	三斜	478	0.012	6.3	36	26	46
$CuSeO_4 \cdot 5H_2O$	三斜	383	0.015	8.7	27	24	49
$NaI \cdot 2H_2O$	三斜	249	0.007	4.6	23	57	124
$Pb(COO)_2$	三斜	185	0.014	9.5	24	34	59
$Mg_2B_2O_5$	三斜	172	0.010	7.1	36	41	55
$Cd(OH)NO_3$	正交	844	0.007	4.4	25	65	114
$NaHgCl_4$	正交	708	0.008	4.5	22	56	114
$KCaCl_3$	正交	572	0.008	5.6	24	64	104
Bi_2S_3	正交	502	0.013	9.4	30	35	51
$NaMnF_3$	正交	255	0.016	14.0	26	42	48
$NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	立方	1927	0.015	9.7	20	43	67
HBO_2	立方	701	0.007	7.0	20	135	143
ZnTe	立方	228	0.008	9.7	21	391	119
Cr_3Rh	立方	102	0.011	12.4	22	285	83
$CsCaF_3$	立方	93	0.015	17.4	20	154	67
$KNiF_3$	立方	65	0.014	16.9	20	202	71
$LiBaF_3$	立方	64	0.011	13.3	20	259	91

5.9.3 面间距差值最小判据

扎鲍洛内(Заболотный)在他的程序中采用了 *SI* 和 *VSI* 值作为判据，取最小的 *SI* 和 *VSI* 为正确解[48].

$$SI = \sum_{1}^{N} \min |d_{obs} - d_{calc}|_i \tag{5.95}$$

d_{obs}和 d_{calc}分别为面间距 d 的实验值和计算值.

$$VSI = V \cdot SI \tag{5.96}$$

其中 V 是计算的晶胞体积.

扎鲍洛内对 NBS 的 60 套数据进行指标化，得出真实解符合 *VSI* 最小的占 90%.

5.9.4 密度判据

对于不存在缺陷的晶体，每单胞的化合式单位 Z 必须是整数，因此根据实际测量的晶体密度，可以验证单胞体积，也就是点阵常数是否合理，指标化结果是否正确.

$$Z = \frac{N_0 \rho V}{M} = \frac{\rho V}{1.66M} \quad (5.97)$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数,$N_0 = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol.}$,$V$ 单胞体积,以 Å^3 表示. M 为化合物分子量,ρ 为化合物密度(g/cm^3). Z 对整数的许可偏差取决于点阵常数和密度测量的准确度,以及化合式的正确性和晶胞中存在缺陷的数量. 在一般情况下,X 射线密度与实验测定的密度之差应小于 5%.

5.9.5 衍射线数目与单胞体积判据

在 θ_m 衍射角范围内,粉末衍射相可出现的衍射线数目为 N_{calc},而实际出现的衍射线数目为 N_{obs},两者与单胞体积 V 的关系

$$N_{calc} = \frac{4\pi V}{3d_m^3} \quad (5.98)$$

$$N_{obs} = \frac{1}{K}\frac{4\pi V}{3d_m^3} \quad (5.99)$$

其中

$$K = N_{calc}/N_{obs} \quad (5.100)$$

式中 K 为与多重性因数、系统消光和偶然消光有关的因素,一般情况由于空间群的系统消光和原子排列的偶然消光,可考虑衍射线数目减少了两倍,此外再乘上该粉末衍射线的多重性因数即为 K 值. d_m是衍射角 θ_m 所相应的面间距.

单胞体积最大值 V_{max}与第 20 条衍射线面间距 d_{20}的关系为

$$V_{max} \approx 4.8Kd_{20}^3 \quad (5.101)$$

因此,可以根据式(5.99)和式(5.101)衍射线出现的数目和 d_{20}与单胞体积的关系判断指标化结果的正确性.

以上所列举的五种指标化结果正确性的判据是从不同的角度得出的判据,各具优点,也各带有片面性,它们都在不同程度上得到应用. 如果当用某种判据判断指标化结果的正确性发生疑问时,则不妨多用几种判据进行检验,因为这些判据方法是互补的. 此外还应该考虑,所得结果的每单胞中各种分子数目是否与该空间群的等效点系相一致.

参 考 文 献

[1] Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958

[2] Peiser H S et al.. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Chapman & Hall, 1960

[3] D'Eye R W M, Wait E. X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. London: Butterworths, 1960
[4] 许顺生. 金属 X 射线学. 上海:上海科学技术出版社, 1962
[5] Lipson H, Steeple H. Interpretation of X-ray Powder Diffraction Pattens. London: Macmillan, 1970
[6] Azaroff L V et al.. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974
[7] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials,2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1974
[8] 杨传铮等. 物相衍射分析. 北京:冶金工业出版社,1989
[9] 梁敬魁. 相图与相结构,下册. 北京:科学出版社,1993
[10] Финкель В А. Высокотемпературная рентгенография. Москва: Металлургия, 1968
[11] Bloss F D. Amer. Mineralogist, 1969(**54**): 924
[12] Hull A W, Davey W P. Phys. Rev., 1921(**17**): 549
[13] Bunn C W. Chemical Crystallography. Oxford: Oxford Univ. Press, 1945
[14] Недома И. Расшифровка рентгеновских порошков. Средние системы. Москва: Металлургия, 1975
[15] 陆学善. 物理学报, 1980(**29**):1551
[16] 陆学善. 物理学报, 1981(**30**):369
[17] Hesse R. Acta Cryst., 1948(**1**): 200
[18] Lipson H. Acta Cryst., 1949(**2**): 43
[19] Ito T. X-ray Studies on Polymorphism. Tokyo: Maruzen Co. Ltd., 1950: 187 ~ 288
[20] de Wolff P W. Acta Cryst., 1957(**10**): 590; 1958(**11**): 664; 1961(**14**):579
[21] Tannenbaum I R, Lemke B J, Kramer D. Acta Cryst., 1961(**14**): 1287
[22] Haendler H M, Cooney W A. Acta Cryst., 1963(**16**): 1243
[23] de Wolff P W. Advances in X-ray Analysis, New York: Plenum Press, 1963. 1, Vol. 6
[24] Zachariasen W H. Acta Cryst., 1963(**16**): 784
[25] Lefker R. Anal. Chem., 1964(**36**): 332
[26] Werner P E. Z. Krist., 1964(**120**): 375; J. Appl. Cryst., 1976(**9**): 216; 1985(**18**): 367
[27] Hoff W D et al.. J. Sci. Instrum., 1965(**42**): 171; 1966(**43**): 952
[28] Shoemaker D P (Ed.), World List of Crystallographic Computer Programs, 2nd Ed., IUC. 1966
[29] Ishida T, Watanabe Y. J. Phys. Soc. Japan, 1967(**23**): 556; J. Appl. Cryst., 1971(**4**): 311
[30] Taupin D. J. Appl. Cryst.,1968(**1**): 178; 1973(**6**): 380
[31] Visser J W. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 89
[32] Holland H J, Gawthrop J A. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 81
[33] Davydov G V, Kharain V M. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 237
[34] Braibanti A et al.. J. Appl. Cryst., 1970(**3**): 229
[35] Kharain V M, Davydov G V. J. Appl. Cryst., 1970(**3**): 522

[36] Барабаш И А и др.. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 10; 14

[37] Mclachlam D, Chen S. Advances in X-ray Analysis, New York: Plenum Press, 1971. (14), 11

[38] Löuer D et al.. J. Appl. Cryst., 1972(**5**): 271; 1982(**15**): 542; 1991(**24**): 987

[39] Бабенко Н Ф, Брусенцев Ф А. Кристаллография, 1974(**19**): 506; Ж. Структурной Химuu, 1975(**16**): 668

[40] Shirley R. Acta Cryst. A, 1975(**31**): S197; 1978(**34**): S382

[41] Smith G S, Kahara E. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 681

[42] Серых В П, Серченко А И. Кристаллография, 1976(**21**): 820

[43] Mighell A D. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 372

[44] Kohlbeck F, Horl E M. J. Appl. Cryst., 1976(**9**): 28; 1978(**11**): 60

[45] Yvon K et al.. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 73

[46] de Wolff P W. J. Appl. Cryst., 1968(**1**): 108

[47] Smith G S. J. Appl. Cryst., 1979(**12**): 60

[48] Заболотный В А. Кристаллография, 1983(**28**): 51

[49] 陆学善,罗绶珉. 科学通报,1981(**30**): 520, 1488

[50] 郭常霖,黄月鸿. 物理学报,1982(**31**): 972

[51] 郭常霖,马利泰. 物理学报,1983(**32**): 1

第六章　晶体点阵常数的精确测量

§6.1　精确测定晶体点阵常数的意义

X射线粉末衍射所提供的是晶态物质衍射线的位置、峰形和强度等有关晶体结构的信息. 由准确的衍射线位置可求得晶体精确的点阵常数[1~9].

晶体的点阵常数是晶态物质的重要物理参量之一,它与晶态物质的其他一些物理性质密切相关,元素和许多简单化合物点阵常数的精确测量,在固体物理的研究工作中具有十分重要的理论意义和应用价值[6,10~14].

6.1.1　点阵常数与固态物质键能的关系

对于离子键化合物,其晶格能与离子电荷的平方成正比,与离子间距成反比,对于共价键和金属键的物质与离子化合物相似,键能随离子间距的增加而减小. 熔点和硬度是物质化合强度在热学性能和力学性能方面的反映. 由晶体的点阵常数求得的原子(或离子)间距可以给固体物质提供键能的概念,原子间距愈小,则原子间的键强度愈大,破坏键合所需要的能量和物质对抗硬物质刻划的阻力也就愈大,它们的熔点愈高,硬度愈大. 对于同一结构类型、相同键电子数的元素或化合物,随着原子(或离子)间距的增加,它们的熔点和沸点随之下降、硬度随之减小.

表6.1(a),(b)和(c)分别是碱金属(ⅠA)、碱土金属(ⅡA)和碳族(ⅣA)的熔点、沸点和硬度与原子间距的关系. 表6.2是具有NaCl($B1$)型结构的碱金属卤化物、碱土金属氧化物和闪锌矿($B3$)型结构化合物的熔点、沸点和硬度随离子间距的变化.

从表6.1和表6.2可见,除了Mg的熔点和沸点,以及Sn的熔点和Si的沸点偏低外,其他元素的熔点和沸点,以及所列举的同一构型,同一价态的化合物的熔点和沸点都随原子间距的增加而降低,它们的硬度都随原子间距的增加而减小.

6.1.2　测定固态物质的压缩系数和膨胀系数

一种物质在温度不变的情况下,升高单位压力在某一方向的相对缩短率,称为该物质在该方向的线压缩系数 $\kappa_l = -\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_T$,其体积的相对缩小率,称为该物质

的体压缩系数 $\kappa_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，式中负号表示缩小，$l$, V, P 和 T 分别为长度、体积、压力和温度.

表 6.1(a)　ⅠA 族碱金属元素的原子间距、熔点、沸点和硬度

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
Li	b c c (A2)	1	3.04	180	1342	—
Na	b c c (A2)	1	3.72	97.8	883	0.07
K	b c c (A2)	1	4.62	63.3	760	0.037
Rb	b c c (A2)	1	4.92	39	686	0.022
Cs	b c c (A2)	1	5.32	28.4	669	0.015

表 6.1(b)　ⅡA 族碱土金属元素的原子间距、熔点和沸点

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
Be	h c p (A3)	2	2.24	1283	2970	—
Mg	h c p (A3)	2	3.20	649	1107	—
Ca	f c c (A1)	2	3.95	839	1484	—
	b c c (A2)		3.88			
Sr	f c c (A1)	2	4.30	769	1384	—
	h c p (A3)		4.32			
	b c c (A2)		4.23			
Ba	b c c (A2)	2	4.35	725	1140	—

表 6.1(c)　ⅣA 碳族元素的原子间距、熔点、沸点和硬度

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
C(金刚石)	*Fd3m*(*A*4)	4	1.54	4000	—	10
Si	*Fd3m*(*A*4)	4	2.35	1410	2355	7.0
Ge	*Fd3m*(*A*4)	4	2.43	938	2830	6.0
灰锡(α－Sn)	*Fd3m*(*A*4)	4	2.80	232	2260	2.0
Pb	f c c (A1)	4	3.50	327	1740	1.5

表 6.2　部分卤化物、氧化物、铝化物和锌化物半导体的硬度、熔点和沸点与离子间距的关系

化合物	离子间距/Å	莫氏硬度	熔点/℃	沸点/℃
NaF	2.31	3.2	990	1704
NaCl	2.82	2.5	801	1413
NaBr	2.98	V	747	1392
NaI	3.23	V	662	1304
KF	2.66	V	857	1503
KCl	3.14	2.4	776	1500
KBr	3.29	V	742	1383
KI	3.53	2.2	682	1324

续表

化合物	离子间距/Å	莫氏硬度	熔点/℃	沸点/℃
MgO	2.10	5	2800	3600
CaO	2.40	4.5	2580	2850
SrO	2.57	3.5	2415	—
BaO	2.77	3.3	1923	2000
AlP	2.36	5.5	—	
AlAs	2.44	5.0	1600	—
AlSb	2.64	4.8	1060	
ZnS	2.35	4.0	1850	
ZnSe	2.45	3~4	1500	—
ZnTe	2.64	3.0	1238	

物体受热而膨胀的性质,与物体受压而缩小的性质相似,在恒压下,改变单位温度,在物体的某一方向上相对长度的变化,称为该方向的线膨胀系数 $\beta = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$,其体积发生相对变化,称为该物质的体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

在不同温度和不同压力下精确测定物质的点阵常数,可以获得该物质的膨胀系数和压缩系数. 如果晶体是非等轴晶系,即使难以获得单晶体的物质也可以测得它们各向异性的压缩系数和膨胀系数[6]. 特别是那些晶态物质的物理状态(如多孔、粉末等)不适合用其他方法来测量它们的这些参数时,点阵常数的精确测量就成了不可替代的方法.

表 6.3 是碱金属卤化物的体压缩系数和线膨胀系数与离子间距的关系. 从表 6.3 可见,离子间距愈小,离子间的结合力就愈大,其压缩率就愈小. 这是由于压缩作用,外界对晶体做功,晶格的能量升高,因而压缩系数与晶体未受压力时晶体中离子的间距成正比关系. 随着压力的增加,压缩系数减小. 一般而言,预期线膨胀系数应随着离子间距的增加而加大,但是对于碱金属卤化物,只有部分化合物的线膨胀系数随离子间距的缩小而减小. 即碱金属氟化物、氯化物、溴化物、碘化物系列,随着阴离子半径的加大,即离子间距的增加,线膨胀系数递增,然而当阴离子不变,阳离子半径增加时,线膨胀系数并不增加,而是变化不大,或稍有减小,影响热膨胀系数的因素看来比影响压缩系数复杂.

6.1.3 测定相图的固溶线

晶体点阵常数精确测量可用以测定相图的固溶线. 在一个 A-B 二元体系中,单相区的点阵常数随成分而异. 如果 A 组元的原子半径大于 B 组元,对于替代式固溶体,在以A为基的α单相区内,随B含量的增加,α相的点阵常数减小;在

表6.3　碱金属卤化物的体压缩系数、线膨胀系数和离子间距

阴离子	阳离子	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	离子间距/Å	2.01	2.31	2.66	2.82	3.00
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	1.52	2.11	3.30	—	4.23
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	34	36	37	—	35
Cl^-	离子间距/Å	2.57	2.82	3.14	3.29	3.59*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	3.50	4.18	5.65	7.40	5.90
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	44	40	38	36	45
Br^-	离子间距/Å	2.75	2.98	3.29	3.43	3.72*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	4.30	5.07	6.70	7.93	7.05
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	50	43	40	38	46
I^-	离子间距/Å	3.01	3.23	3.53	3.67	3.95*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	6.00	7.07	8.53	9.56	8.57
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	59	48	45	43	49

注：箭号所示方向为离子间距增加

* 所示的CsCl, CsBr, CsI属CsCl($B2$)型结构，其余均为NaCl($B1$)型结构.

以 B 为基的β相区内，β相的点阵常数随 A 含量的增加而增加. 在同一两相区内，任一成分的试样，在一定的温度下，两个相的固溶度总是相同的，因而其点阵常数不随成分而异. 测定二元系固溶线的点阵常数法就是应用在单相区中点阵常数随成分连续变化，而两相区不变的原理. 以点阵常数为纵坐标，成分为横坐标，单相区内点阵常数随成分变化的延长线（一般情况为直线）与两相区某一温度下点阵常数水平线的交点，即为该温度下的固溶度. 同样，将两相区的试样，在其他温度恒温处理平衡后淬火，作点阵常数的水平线，可以获得一系列不同温度下的固溶度. 不同温度固溶度的联线，即为固溶线. 如果无法用淬火方法保持高温下的溶解度，则需要用高温照相，其点阵常数应经膨胀系数的校正.

布雷德利和陆学善最早（1937 年）应用点阵常数的精确测量测定了 Al - Cr 二元系中的固溶线[15]，其部分结果见图 6. 1(a)，(b).

对于三元体系，单相区与两相区的相界测定，也可应用点阵常数法. 如果所制备的试样，其成分在结线上，则其结果与二元系相同，在单相区内点阵常数随成分变化，两相区内点阵常数不随成分而异. 但如果试样成分不在结线上，而在其他的直线上，则两相区的点阵常数也随成分而变，相界为两条曲线的交点. 在三相区内试样，根据相律，不同成分试样的点阵常数不变，可用以测定三元系的三相点.

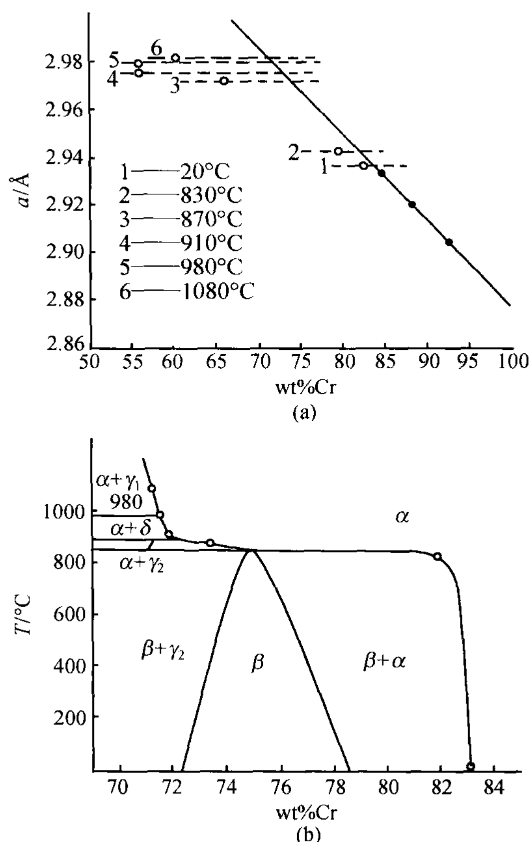


图 6.1 Al－Cr 系统 α 相相界的测定

(a) α 相点阵常数随成分的变化,黑点·为单相区,空圈○为两相区;
(b) Al－Cr 二元系富 Cr 部分相图

6.1.4 测定热力学二级相变温度

对于位移型相变,居里温度,有序－无序转变等,在热力学上多半属于二级相变,用常规的方法有时难以确定其相变温度. 可用高温衍射法测定其点阵常数和膨胀系数等随温度的变化,可以发现一级和二级相变.[6]

图 6.2 示出的是 Ni 的膨胀系数随温度的变化. 从图 6.2 可见,在 360～370℃观察到线膨胀系数的 λ 型变化,它相当于 Ni 从铁磁体转变为顺磁体的居里温度.

图 6.3 示出的是 MnAs 点阵常数 a 与 c 随温度的变化. MnAs 属六角晶系,NiAs($B8_1$)型结构. 升温过程在大约 40℃,点阵常数 a 突然下降. 降温过程稍有滞后效应,a 突然增大. 在约 40℃,a 值发生突变相应于铁磁-反铁磁一级相变. 继续升温,在约为 150℃点阵常数 a 值和 c 值都有一个拐点(膨胀系数随温度的变化为 λ 型变化),它相应于 MnAs 从反铁磁→顺磁的二级相变.

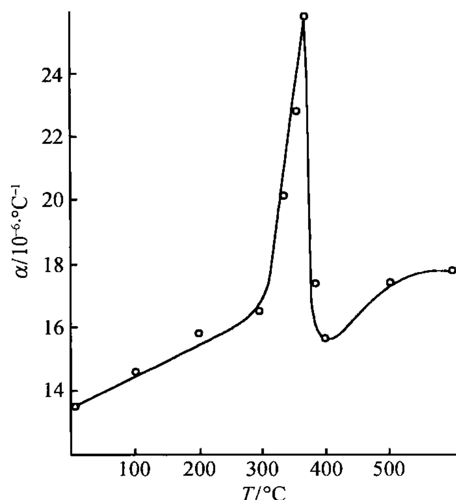


图 6.2　Ni 的膨胀系数随温度变化

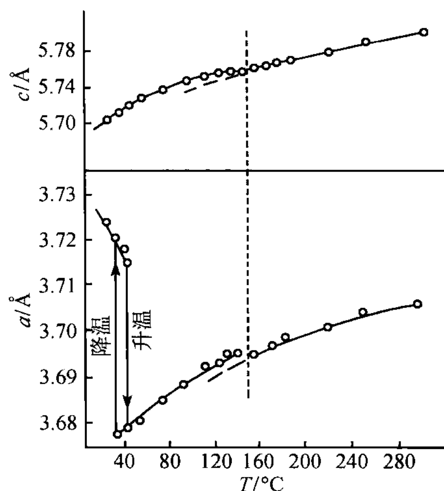


图 6.3　MnAs 点阵常数 a 与 c 随温度的变化

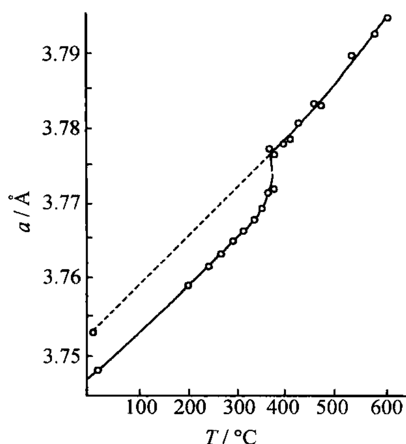


图 6.4　Cu_3Au 点阵常数 a 随温度变化

图 6.4 示出的是 Cu_3Au 合金点阵常数 a 随温度的变化. Cu_3Au 的有序相属简单立方点阵,$L1_2$ 型结构. 每单胞含 1 个化合式单位,1 个 Au 占据立方体的角位置,3Cu 占据立方体的面心位置. 当温度上升到 390℃,点阵常数 a 发生跃变,Cu 与 Au 无序分布在立方体的角位置和面心位置,空间群从 $Pm3m$ 转变为 $Fm3m$,390℃相应于 Cu_3Au 有序→无序转变温度.

6.1.5　固溶体化学成分分析

在某一物质的固溶区内,点阵常数随成分变化已知的情况下,就可以根据物质的点阵常数确定其组分,这种非破坏性的成分测定法具有重要的实际应用价值. 例如掺 Nd 的 $Y_3Al_5O_{12}$激光晶体(YAG:Nd)中 Nd 含量的测量.

参考文献[16]曾用日本理学电机株式会社(Rigaku)转靶 X 射线源,Cu$K\alpha$ 辐射,布拉格 - 布伦塔诺(Bragg - Brentano)型衍射仪收集了不同掺 Nd 量的 YAG:Nd 精确的粉末衍射数据,测得了 YAG:Nd 点阵常数随 Nd 含量的变化,见图 6.5 所示.

利用图 6.5 的 $Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 点阵常数随成分关系直线,可在不损坏

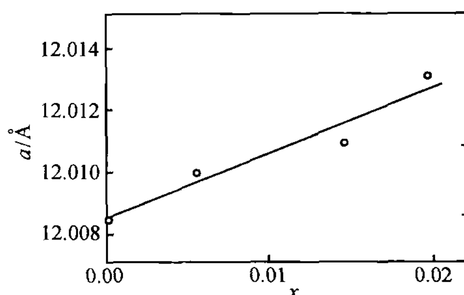


图 6.5 $Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$点阵常数随成分的变化

YAG :Nd单晶激光棒的情况下,测定 YAG :Nd 单晶中 Nd 的含量.

6.1.6 判别固溶体的类型

溶质原子加入后不改变母相晶体结构的固溶体,一般而言,有三种不同的加入法,即三种不同的固溶体类型:替代式固溶体,空位式固溶体和填隙式固溶体.

固溶体类型可根据实验测得的精确的点阵常数计算的密度与实际测定的密度加以比较,即可判别固溶体的类型. 每单胞中的原子数 $n = N_0\rho V/\bar{A} = \rho V/1.66054\bar{A}$,其中 ρ 为试样的密度(g/cm^3),V 为单胞体积(Å^3),N_0 为阿伏伽德罗常数,$N_0 = 6.0221367\times10^{23}$/mol. ,$\bar{A}$ 为平均原子量,$\bar{A}=\sum\limits_i A_iP_i$, P_i 为 i 种原子的百分数,A_i 为 i 种原子的原子量,n 等于单胞中的原子数为替代式固溶体,n 大于单胞中的原子数为填隙式固溶体,n 小于单胞中的原子数为空位式固溶体,例如 Al-Ni 二元系的 β 相存在有广泛的固溶范围[17],点阵常数在理想成分 AlNi 的富 Ni 部分随 Ni 含量的增加,点阵常数随之下降. 根据实测密度计算,每单胞含两个原子,属替代式固溶体. 在理想成分 AlNi 的富 Al 部分,虽然 Al 的原子半径大于 Ni,但点阵常数随 Al 含量的增加而下降,点阵常数随成分的变化出现不连续的拐点,根据实测试样的密度计算,每单胞所含的原子数小于 2,且随 Al 含量的增加而减少,β 相在理想成分富 Al 部分为空位固溶体. 即在一个固溶区内存在着两种固溶体类型. Ga-Co 二元系的 β 相也存在着类似的情况[18],在理想成分 GaCo 的富 Co 部分为替代式固溶体,富 Ga 部分为空位式固溶体.

由于晶体的点阵常数在实际工作中得到广泛的应用. 它的意义和价值与测量的准确度密切相关. 晶体点阵常数测量的准确度取决于衍射角测量的精度及其相应的辐射波长的准确性. $K\alpha$ 辐射包含有两个组分:α_1 和 α_2. 为精确测量点阵常数,便于准确确定衍射线位置,$K\alpha_2$ 辐射可通过用双晶谱仪测得 $K\alpha$ 发射谱线峰形和傅里叶变换方法,以及计算机程序计算加以消除[19~21]. 布拉格衍射角的表示法通常有衍射线峰位置 θ_m,重心位置 θ_c 和积分强度中心位置 θ_i 三种(见第四章

§4.2 节). 然而由于实验操作不当,操作者缺乏经验等因素引起的偶然误差,以及源于仪器设备条件,试样本身的物理与化学状态和辐射波长的分布等因素所产生的系统误差,使得实验测定的衍射线位置偏离理想情况.

为了达到晶体点阵常数精确测定的目的,必须一方面通过完善测试设备,严格实验条件,减小实验误差. 另一方面则要研究各种实验方法(包括照相法、衍射仪法以及不同的衍射几何)的系统误差产生的原因及其出现的规律,通过数学处理加以消除,以获得晶体的精确点阵常数.

随着理论研究和实验技术的发展,目前有可能获得更高的精确度. 精确度为二万分之一已不算很高,比较好的实验操作可获得五万分之一或十万分之一的精确度,甚至获得二十万分之一或更高的精确度. 例如陆学善的流移常数图解外推法[22]用于立方晶系,其精确度达五十万分之一.

本章将重点讨论各种不同实验方法系统误差产生的根源和消除途径以及点阵常数精确测量的方法.

§6.2　德拜-谢乐衍射几何系统误差的产生根源和消除方法

衍射线偏离其真正位置,由于设备以及实验条件和试样性质的不同,其偏离的程度也不相同. 产生系统误差的主要原因有两大类:几何因素和物理因素.

6.2.1　试样的偏心

德拜-谢乐衍射几何的照相法底片圆柱体或衍射仪的测角仪的中心轴与样品转动轴不重合,而引起衍射线偏离正确的位置为偏心误差,如图 6.6 所示. O 为底片圆柱体(或测角仪)的中心轴,S 为样品转动轴,S 偏离底片圆(或测角仪)中心 O 的距离为 p,与 X 射线入射方向的夹角为 σ 角.

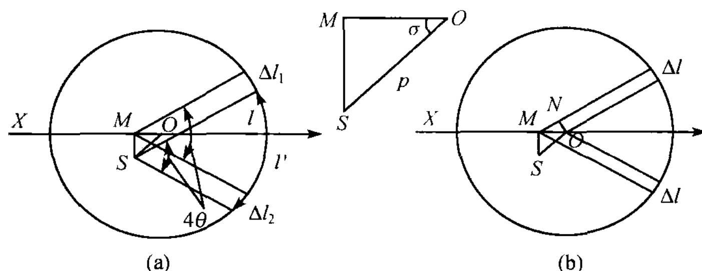


图 6.6　平行入射线束的偏心误差

(a) 垂直于入射线分量为 SM; (b) 平行于入射线分量 OM

1. *入射 X 射线为平行光时的偏心误差*　OS 可分解为垂直于 X 射线方向 SM 和平行于 X 射线方向 OM 的两个分量. 垂直于 X 射线方向的偏心分量 $SM = p\sin\sigma$. 由于同一面指数的一对衍射线,在入射线两边偏离的大小是相等的,见图 6.6(a),相应的衍射线间的距离是相等的,衍射角 θ 不变,因此垂直于 X 射线方向的偏心分量可通过测定一对衍射线的位置加以消除.

平行于 X 射线方向的偏心分量 $OM = p\cos\sigma$,从图 6.6(b)可见,衍射线位置的偏离为2(Δl). 当 Δl 比照相机(或侧角仪)半径 R 小很多的时候,$\Delta l = ON = OM \sin 2\theta = p\cos\sigma\sin 2\theta$. 平行分量所产生的衍射角偏差 $\Delta\theta$,用弧度表示

$$\Delta\theta = \frac{\Delta l}{2R} = \frac{p\cos\sigma\sin 2\theta}{2R} = \frac{p}{R}\cos\sigma\sin\theta\cos\theta \tag{6.1}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta\ \Delta\theta = -\frac{p}{R}\cos\sigma\cos^2\theta \tag{6.2}$$

平行偏心分量所产生的衍射角偏差 $\Delta\theta$ 可正可负,取决于 σ 的角度. 如果试样转轴在 X 射线光源和照相机(或测角仪)中心轴之间,其校正系数为负值,反之为正值.

2. *入射线为发散 X 射线的偏心误差*　实际上,对于德拜-谢乐照相机(或衍射仪)所用的光源,在大多数情况下是用发散 X 射线,其发散度由照相机入射光栏的发散度确定. 比尤(Beu)和司各脱(Scott)[23]严格推导了圆柱形照相机偏心误差的关系式.

图 6.7(a)示出在发散 X 射线源情况下衍射角 θ $\left(\text{或}\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta\right)$ 的真值与观察值的关系,图 6.7(b)示出偏心误差 $\Delta\theta$(或 $\Delta\varphi$)和偏心矢量(p,σ)与照相机半径 R 的关系. 虽然推导是假设点光源,但其关系式可不受限制地应用到具有一定尺寸的 X 射线源. 由试样偏心引起的误差

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_t - 2\theta_0 \tag{6.3}$$

式中 θ_t 为衍射角真值,θ_0 为观测值.

从图 6.7(b)可见,$2\theta_t = \angle aCO$, $aC /\!/ bS$, $CO /\!/ St$,所以

$$2\theta_t = \angle aCO = \angle bSt = \angle\alpha + \angle\beta + \angle\sigma$$

$$\tan\alpha = \frac{SM}{XM} = \frac{p\sin\sigma}{D - p\cos\sigma}$$

式中 D 为 X 射线源到照相机中心 C 的距离

$$\alpha = \tan^{-1}[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)] \tag{6.4}$$

因为$\overset{\frown}{OO'}$弧很小,可假设$\overset{\frown}{OO'}$等于$\overline{OO'}$弦,$\angle XOO'$为直角,所以

(a)

(b)

图 6.7　发射入射线束偏心误差示意图

(a) 衍射角观察值 $2\theta_0$，$4\varphi_0$ 和真实值 $2\theta_t$，$4\varphi_t$；(b) 偏心误差较正计算几何

S. 样品中心；C. 圆柱底片中心；F. 圆柱底片；X. 发散 X 射线源；pR. 入射线；DR. 衍射线；

R. 照相机半径；α. 入射线发散度；O'. 入射线零点，$2\theta_0=0$；O 真实零点，$2\theta_t=0$

$$\overline{OO'} = (R+D)\tan\alpha \tag{6.5}$$

$$\psi = \widehat{OO'}/R \approx (R+D)\tan\alpha/R(\psi\text{ 用弧度表示}) \tag{6.6a}$$

$$\psi = 180(R+D)\tan\alpha/\pi R(\psi\text{ 用圆周角表示}) \tag{6.6b}$$

式(6.4)代入式(6.6b)

$$\psi = 180(R+D)[p\sin\sigma/(D-p\cos\sigma)]/\pi R \tag{6.7}$$

$$\mu = 180-(2\theta_0-\psi) \tag{6.8}$$

$$\begin{aligned}\eta &= \sigma+\mu = \sigma+180-2\theta_0+\psi\\ &= \sigma+180-2\theta_0+180(R+D)[p\sin\sigma/(D-p\cos\sigma)]/\pi R\end{aligned} \tag{6.9}$$

从图 6.7(b),由$\triangle a'SC$可得如下关系式:

$$a'S = y = (R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2} \tag{6.10}$$

$$\cos\beta = (y^2 + p^2 - R^2)/2yp \tag{6.11}$$

式(6.10)代入式(6.11),得

$$\cos\beta = (p - R\cos\eta)/(R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2} \tag{6.12}$$

$$\beta = \cos^{-1}[(p - R\cos\eta)/(R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2}] \tag{6.13}$$

式(6.9)代入式(6.13),得

$$\beta = \cos^{-1}\frac{p - R\cos[\sigma + 180 - 2\theta_0 + 180(R + D)p\sin\sigma/\pi R(D - p\cos\sigma)]}{\left[R^2 + p^2 - 2Rp\cos\left(\sigma + 180 - 2\theta_0 + \dfrac{180(R + D)p\sin\sigma}{\pi R(D - p\cos\sigma)}\right)\right]^{1/2}}$$

$$= \cos^{-1}m \tag{6.14}$$

所以

$$2\theta_t = \sigma + \tan^{-1}[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)] + \cos^{-1}m \tag{6.15}$$

从图 6.7(a)可见,德拜-谢乐型相机偏心误差的校正数

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_t - 2\theta_0 = OO'/R + aa'/R(\text{弧度表示})$$

$$= \frac{180(OO' + aa')}{\pi R}(\text{用圆周度表示}) \tag{6.16}$$

$$\Delta(4\varphi) = (aa' + ff')/R(\text{用弧度表示})$$

$$= 180(aa' + ff')/\pi R(\text{用圆周角表示}) \tag{6.17}$$

$$aa' + ff' = (O'a' - Oa) - (O'f' - Of)$$

比尤还比较了发散 X 射线源和平行 X 射线源在同一偏心度时所产生的衍射角偏差值. 计算结果表明,当偏心量 p 的数值不大于 0.01mm,同时衍射角的测量精确度不超过 0.01°时,用平行入射光束式(6.2)校正偏心误差,对于普通照相机或衍射仪可得到满意的结果. 当衍射角 θ 的精确度要求不高于 0.001°,如果偏心度 $p<0.01$mm,$\sigma=0°$或 90°时,用发散 X 射线和平行 X 射线源所计算得的衍射角校正值之间的差值是可以略而不计的. 但当偏心度 $p=0.01$mm,$\sigma=45°$时,两种方法所计算得衍射角校正值的差值就会超过 0.001°. 精密加工的直径为 57.3mm 反对称型德拜-谢乐照相机,假设偏心度 $p\leqslant 0.0013$mm,$\sigma=45°$(处于最不利的状态)和 $\sigma=0°$时,$\Delta\theta$(或 $\Delta\varphi$)随衍射角的变化见图 6.8.

6.2.2 试样的吸收

1. 入射线为平行光时的吸收误差　德拜-谢乐衍射几何的圆柱体试样,如果试样对入射 X 射线不吸收,整个圆柱体试样发生衍射,其衍射线的几何中心位于理想布拉格角位置. 但如果试样对 X 射线吸收,则其衍射线就偏离理想位置,向高

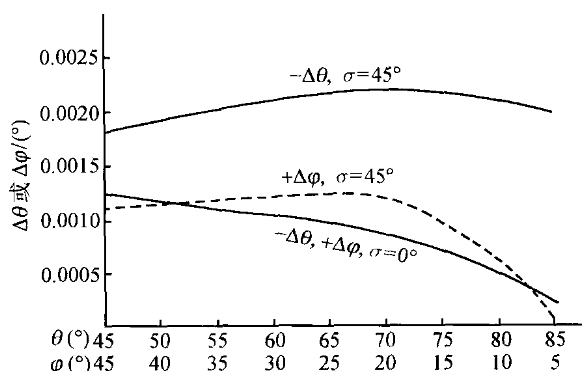


图 6.8　发散入射线束的偏心误差与衍射角的关系

角度移动，试样的吸收愈大，则偏离愈大，吸收所引起的衍射线的偏离随着衍射角的加大而减小.

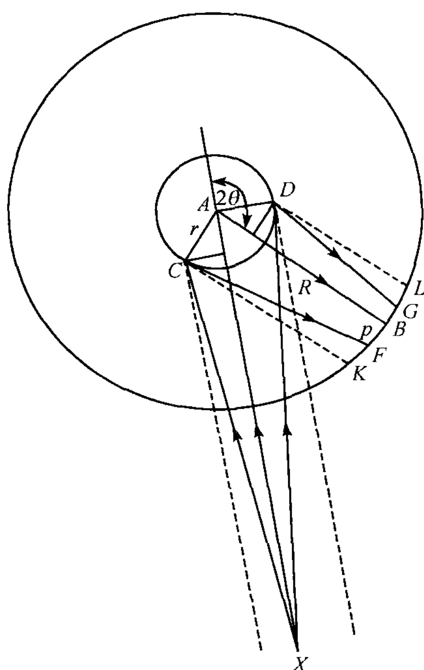


图 6.9　试样吸收引起衍射线的偏离
虚线为平行入射线束

图 6.9 是由于试样吸收而产生衍射线偏离的示意图，虚线部分为平行 X 射线，实线为发散 X 射线. X 为 X 射线源. 如果样品只是一个 A 点，则衍射线为 B，即理想位置. 如果样品的半径为 r，样品对 X 射线全吸收. 当 X 射线为平行光时，其衍射线为 KL，其几何中心偏离理想位置 B 为 Δr. 由于 $\angle CAD = 2\theta$，从图 6.9 可见

$$BK = r \tag{6.18}$$

$$BL = r\sin(2\theta - 90) = -r\cos 2\theta \tag{6.19}$$

$$\Delta r = (KB - BL)/2 = \frac{r + r\cos 2\theta}{2}$$

$$= \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta) = r\cos^2\theta \tag{6.20}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{r}{2R}\cos^2\theta \tag{6.21}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\cos^2\theta\cot\theta \tag{6.22}$$

2. *入射线为发散 X 射线时的吸收误差*　当入射线为点焦点发散的 X 射线时，其衍射边界发生移动，分别从 K 移动到 F，从 L 移动到 G

$$\angle GDL = \angle AXD \approx \frac{r}{AX} \tag{6.23}$$

$$\angle FCK = \angle AXC \approx \frac{r \cdot \sin(2\theta - 90°)}{AX}$$

$$= -\frac{r}{AX}\cos 2\theta \tag{6.24}$$

R 为照相机半径，$r \ll R$. 因此

$$LG = \frac{r}{AX} R \tag{6.25}$$

$$KF = -\frac{r}{AX} R\cos 2\theta \tag{6.26}$$

低角度边的净偏离量

$$BG = LG - BL \tag{6.27}$$

将式(6.19)和(6.25)代入式(6.27)，得

$$BG = r\left(\frac{R}{AX} + \cos 2\theta\right) \tag{6.28}$$

高角度边的净偏离量

$$BF = BK - KF \tag{6.29}$$

将式(6.18)和(6.26)代入式(6.29)，得

$$BF = r\left(1 + \frac{R}{AX}\cos 2\theta\right) \tag{6.30}$$

衍射线几何中心偏离理想位置，对于发散入射 X 射线

$$\Delta r = \frac{1}{2}(BF + BG) = \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta)\left(1 + \frac{R}{AX}\right)$$

$$= r\cos^2\theta\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.31}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{r}{2R}\cos^2\theta\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.32}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cos^2\theta\cot\theta \tag{6.33}$$

以上是伯格(Buerger)[24]以衍射线的几何中心作为衍射位置所推导的结果.

对于高吸收系数的试样，衍射强度的最大值与几何中心并不重叠，而是向高角度偏离. 例如图 6.9 中的 p 点，布雷德利和杰伊(Jay)[25]推导得衍射强度最大值 p 偏离几何中心理想位置 B 为

$$\Delta r = Bp = \frac{r\sin 2\theta}{2\theta}\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.34}$$

$$\Delta\theta = \frac{Bp}{2R} = \frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\frac{\sin\theta\cos\theta}{\theta} \tag{6.35}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\frac{\cos^2\theta}{\theta} \tag{6.36}$$

布雷德利与杰伊分析并计算了衍射线几何中心与峰值以及衍射线高角和低角边界与衍射角的关系. 图 6.10 是 $R = 50\text{mm}, AX = 100\text{mm}, r = 0.25\text{mm}$,在高吸收试样条件下的计算结果,衍射线强度的峰值随着衍射角的减小愈来愈向高角边界接近.

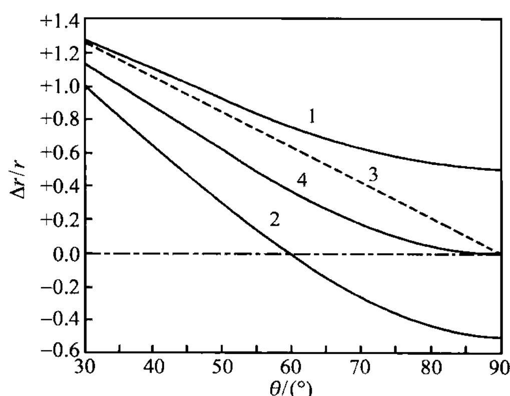


图 6.10 试样吸收引起衍射线相对位移,$\Delta r/r$ 随衍射角 θ 的变化曲线

1. 高角边界; 2. 低角边界; 3. 强度峰值; 4. 几何中心

沃伦(Warren)[26] 以衍射线的重心位置来计算衍射线由于吸收而产生的位置偏离,他考虑了在平行束入射线和发散点焦点两种情况下,当试样全吸收时,衍射线重心偏离理想位置 Δr 如下:

入射线为平行光束时

$$\Delta r = \frac{\pi r}{4}\cot\theta \tag{6.37}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{\pi r}{8R}\cot\theta \tag{6.38}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\pi r}{8R}\cot^2\theta \tag{6.39}$$

入射线为点焦点发射光时,则

$$\Delta r = \frac{\pi r}{4}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot\theta \tag{6.40}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{\pi r}{8R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot\theta \tag{6.41}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\pi r}{8R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot^2\theta \tag{6.42}$$

泰勒(Taylor)等[27]与沃伦的处理方法不同,第一,他们认为,X 射线的焦点具有一定的尺寸,其强度是指数分布. 第二,应以衍射线的峰值来测定衍射线的偏离. 在试样吸收比较大的情况下,吸收误差 Δr 为

$$\Delta r = kr\left(\cos\theta + \frac{\sin 2\theta}{2\theta}\right) \tag{6.43}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{kr}{2R}\left(\cos\theta + \frac{\sin 2\theta}{2\theta}\right)$$

$$= \frac{kr}{4R}\sin 2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right) \tag{6.44}$$

式中 k 为与实验条件有关的常数.

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{kr}{2R}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right) \tag{6.45}$$

对于不同的 μr(μ 为试样线吸收系数,r 为试样半径)和不同强度分布的靶焦点,坦佩斯特(Tempest)[28]推导了消除吸收误差所用的外推函数及其直线外推所适用的衍射角范围. 表 6.4 是不同 μr 和靶焦点的外推函数.

表 6.4 不同 μr 消除吸收误差的外推函数

μr	指数焦点光源的外推函数	适用 θ 范围/(°)	均匀焦点光源的外推函数	适用 θ 范围/(°)
≤0.5	$\cot\theta$ 或 $\theta\cot\theta$	$0<\theta<90$	$\cot\theta$	$0<\theta<90$
1.0	$\cos^2\theta/\sin\theta$	$30<\theta<90$	$\cos^2\theta$	$0<\theta<90$
2.0	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$30<\theta<90$	$\cos^2\theta/\sin\theta$	$60<\theta<90$
≥5.0	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$0<\theta<90$	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$15<\theta<90$

6.2.3 X 射线垂直方向的发散度

X 射线的发散度引起样品的不同部分 X 射线强度不均匀地减弱和衍射线形状的改变,垂直方向发散度所引起衍射线强度中心的偏离 $\Delta\theta$ 为

$$\Delta\theta = -\frac{1+x}{96}\left(\frac{h}{R}\right)^2\cot 2\theta \tag{6.46}$$

式中 h 是在照相机中样品垂直方向受 X 射线照射的长度,它决定 X 射线在垂直方向的发散度. R 是照相机(或测角仪)的半径,x 是一个从 0 到 1 的分数量,其数值

取决于 X 射线在垂直方向的均匀度. 如果垂直方向 X 射线是均匀的话,则 $x=0$.

X 射线垂直方向发散度引起点阵常数的误差,对于立方晶系为

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta = \frac{1+x}{192}\left(\frac{h}{R}\right)^2(\cot^2\theta - 1) \tag{6.47}$$

在 90°时,$(\cot^2\theta-1)=-1$,因此,在高角度($\theta>45$)垂直方向发散度对点阵常数的影响是随着衍射角增加,点阵常数减小. X 射线垂直方向发散度的误差是一个外推到 $\theta=90°$所不能消除的误差. 当 $\theta=45°$时,这一误差为 0;当 $\theta<45°$时,这一误差为正值;当 $\theta>45°$时,这一误差为负值. 同时这个误差是难以校正的. 最好的方法是在照相机的设计和衍射仪所用梭拉(Soller)狭缝上减小垂直方向的发散度,如采用小圆孔入射光栏或$\left(\frac{h}{R}\right)$比较小的照相机设计. 杰伊等考虑了这一问题,认为光栏在垂直方向不太长的情况下,垂直方向发散度所引起的偏差远比吸收和偏心误差小,实际上可以略而不计的.

6.2.4　X 射线的折射

任何电磁波通过不同折射系数的介质时,都要产生折射,引起衍射线偏离布拉格方程式,使衍射角 θ_{obs}略大于按布拉格方程式计算的值 θ_{calc}. 设 X 射线通过试样的折射率为 n,根据经典光学理论

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{2\pi m v^2} = 1 - \frac{Ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \delta \tag{6.48}$$

式中 N 为单位体积(1cm^3)的电子数. 其中

$$N = \frac{N_0 \rho \sum Z}{\sum A}$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数,ρ 为试样密度,Z 为原子序,A 为原子量. e,m 分别为电子的电荷和质量,v 与 λ 分别为 X 射线的频率和波长,c 为光速. 因此

$$\delta = \frac{N_0 e^2 \lambda^2 \rho \sum Z}{2\pi mc^2 \sum A} \tag{6.49}$$

式中 δ 是一个很小的量,其数量级为 10^{-6}. 对于精确点阵常数的测量,如果准确度要求为五万分之一到十万分之一,或更高时,就需要进行折射率的校正,布拉格方程式变为

$$n\lambda = 2d\left(1 - \frac{\delta}{\sin^2\theta}\right)\sin\theta \tag{6.50}$$

由于折射率所产生的误差,无法用外推法加以消除,只能用计算方法加以修正. 对于立方晶系,其修正系数为$(1+\delta)$,因此

$$a_{\text{cor}} = (1 + \delta) a_{\text{obs}} \tag{6.51}$$

6.2.5 衍射照片的伸缩和照相机半径加工不准确

照相底片在显影、定影、阴干过程中，由于条件(温度、湿度、时间等)不同，可以引起不同程度的收缩或膨胀，以及照相机在加工过程中直径的不准确，都会改变照相机的有效半径，导致所求得的衍射角不准确. 这两类误差具有相同的性质，在同一张衍射照片上相互叠加，因此可以把它们放在一起加以讨论.

1. **正规装片法** 图6.11(a)是正规法衍射照片伸缩和半径不准确对衍射角值的影响. 设照相机有效半径为 R，由于衍射照片的伸缩和半径误差，实际上测得的某一对衍射线的距离不是 l，而是 $l+\Delta l$. $l+\Delta l$ 所相应的照相机有效半径为 $R+\Delta R$，由这一因素所产生的衍射角误差 $\Delta\theta$，由于 $R \gg \Delta R$，用弧度表示为

$$\Delta\theta = \theta_{\text{obs}} - \theta_{\text{true}} = \frac{l + \Delta l}{4R} - \frac{l}{4R} = \frac{\Delta l}{4R} \tag{6.52}$$

由于

$$l + \Delta l = 4\theta(R + \Delta R) = 4\theta R + 4\theta \cdot \Delta R$$
$$l = 4\theta R, \qquad \Delta l = 4\theta \cdot \Delta R$$

所以

$$\Delta\theta = \theta \cdot \frac{\Delta R}{R} \tag{6.53}$$

对于立方晶系：$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$. 由于衍射照片均匀伸缩以及照相机半径不准，对点阵常数的影响为

$$\frac{\Delta a}{a} = -\theta\cot\theta \cdot \frac{\Delta R}{R} \tag{6.54}$$

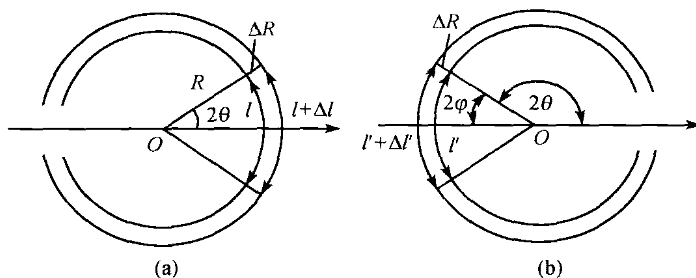


图6.11 照相机半径误差和底片伸缩所产生的衍射角偏离
(a) 正规法；(b) 背射法

2. **背射装片法** 对于背射照片，刀边在低角度，如图6.11(b)所示

$$\Delta\theta = \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\frac{\Delta R}{R}$$

$$\frac{\Delta a}{a} = -\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\frac{\Delta R}{R} \cdot \cot\theta \qquad (6.55)$$

为消除照相底片的伸缩和照相机半径的不准确所产生的误差，对于对称型的德拜-谢乐照相机通常用一对刀边，衍射线分布在两个刀边之间，两个刀边之间的距离所相应的布拉格角为 $\theta_k = \frac{刀边距}{圆周长} \times \frac{\pi}{2}$，可以在校正每一个照相机时分别加以确定，$\theta_k$ 为该照相机的刀边常数. 如果在底片上两个刀边之间的距离是 l_k，则相距为 l 的衍射线对的布拉格衍射角 θ，应为

$$\theta = l\left(\frac{\theta_k}{l_k}\right) \qquad (6.56)$$

因此，如果底片的伸缩是均匀的，由此而引起有效半径变化所带来的误差，就可以消除.

对于直径 $2R$ 比较大（如 $2R$ 为 14cm，19cm 等）的德拜-谢乐照相机，用一张底片不够长，必须用两张底片时，其刀边常数也可像一张底片那样校正，但这样就必须有四条刀边，分别分布在两张底片上. 这样就有三个刀边常数 θ_{k0}，θ_{k1} 与 θ_{k2}，其校正方法如图 6.12 所示.

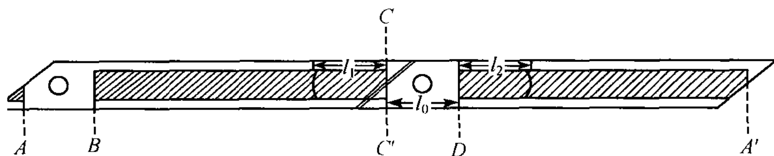


图 6.12　大尺寸德拜-谢乐照相机刀边常数的标定

A 与 A'，C 与 C' 为同一刀边在两张底片上的印标，A 与 B 为高角度的一对刀边，C' 与 D 则相应于低角度的一对刀边. $AB + BC + C'D + DA' = AA'$，为该相机的圆周长，相当于布拉格角 $\frac{2\pi}{4} = 90°$. 利用图 6.12 的装片法，就可以求得三个刀边常数分别为

$$\theta_{k1} = \frac{BC}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \qquad (6.57)$$

$$\theta_{k0} = \frac{C'D}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \qquad (6.58)$$

$$\theta_{k2} = \frac{DA'}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \qquad (6.59)$$

而

$$\theta_k = \theta_{k1} + \theta_{k0} + \theta_{k2} \qquad (6.60)$$

在实际 X 射线粉末衍射工作中，所得到的是具有 B 与 C 刀边和 D 与 A' 刀边的两张照片. 但我们可以从 B 与 C 和 D 与 A' 两对刀边的距离和三个刀边常数 θ_{k1}，θ_{k0} 和 θ_{k2}，求得底片中不存在 $C'D$ 距离，即低角度刀边的弧 l_0

$$l_0 = C'D = \left(\frac{BC}{\theta_{k1}} + \frac{DA'}{\theta_{k2}}\right) \cdot \frac{\theta_{k0}}{2} \tag{6.61}$$

如果在两张照片上对应衍射线到低角度刀边的距离分别为 l_1 和 l_2，则其相应的布拉格衍射角 θ 为

$$\theta = (l_1 + l_0 + l_2)[\theta_k/(BC + l_0 + DA')] \tag{6.62}$$

反对称法的德拜-谢乐相机，可利用一对或若干对高角度和低角度的衍射线，确定每一照片所相应的照相机有效半径.

6.2.6 衍射仪记录系统的滞后性

1. *记录的滞后性* 当用记录仪自动记录衍射结果时，由于记录的滞后性而引起衍射线重心或峰值的位移 $\Delta\theta_c = \Delta\theta_m = 0.5RC\eta$，其中 RC 是记录仪器的时间常数，η 是探测器的运动速度. 真正的衍射角可以通过测角仪正旋转与反旋转所得的衍射角加以平均而得，即

$$\theta_c = \frac{\theta_c^+ + \theta_c^-}{2} \tag{6.63}$$

$$\theta_m = \frac{\theta_m^+ + \theta_m^-}{2} \tag{6.64}$$

或者用阶梯扫描逐点测量的办法以消除系统的滞后性.

2. *齿轮传动的滞后性* 测角仪由于齿轮传动系统所产生的滞后性，引起衍射线重心或峰值的偏离，这一偏差也可以通过测角仪的正旋转与反旋转所得结果加以平均而消除. 同时，也可以用标准试样校正，并规定测量时测角仪的转动方向.

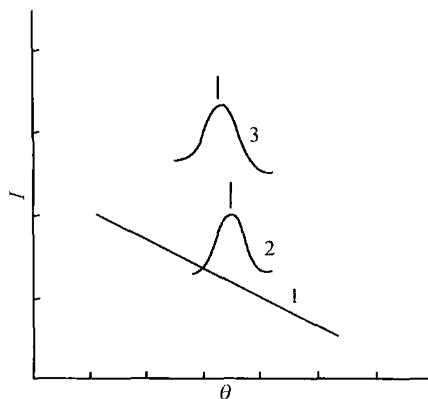


图 6.13 衍射线背底不均匀性对峰值位置的影响示意图

1. 衍射背底；2. 真实衍射线；3. 观察衍射线

6.2.7 衍射背底的影响

衍射背底的不均匀性，引起衍射线峰值向背底强度大的方向移动，如图 6.13 所示. 对于大多数精密德拜-谢乐型照相机或衍射仪，衍射峰的移动约为 0.03mm，略大于通常的测量读数误差.

引起衍射背底不均匀的主要原因有：

1. *连续波辐射* 从 X 射线管出来的除了特征辐射外，尚伴有大量的连续波长. 连续波长被晶体衍射，连续地分布在整个衍射角范围，成为衍射背底. 在连续辐射中不同波长的强度是不同的，以及与衍

射强度有关的各种因素随衍射角度而不同,引起了衍射背底的不均匀性. 这种背底的强度十分强,有时在低角度的连续背底强度可大于高角度特征辐射的布拉格衍射峰. 当利用β滤波片时,除可滤去大部分$K\beta$辐射外,还可降低连续辐射的强度,但无法消除背底的不均匀性,要消除连续辐射必须加晶体单色器.

2. *X射线通过空气、样品载体(如玻璃丝,胶等)的散射* X射线辐射通过空气、玻璃丝、胶等无序状态的物质,部分能量消耗为相干和非相干的散射,空气等无序物质散射量随波长的增长而加大,例如,对于空气的散射:Cr$K\alpha$辐射>Cu$K\alpha$辐射>Mo$K\alpha$辐射,因为长波长被吸收的量多. 散射能量的角分布是连续的,与角度的关系和原子散射因子f_0相似,总是在低角度大. 空气散射所产生的背底可以通过精密设计德拜-谢乐型衍射仪或照相机的入射光栏和出口光栏,或将照相系统抽真空,或充低散射能力的气体(如H_2和He),以消除或减少空气散射的影响.

3. *记录系统灵敏度* 照相胶片或探测器对于不同波长具有不同的灵敏度,也是造成衍射背底不均匀性的原因之一.

当精确测量晶体的点阵常数时,必须考虑照片背底的不均匀性的影响. 严格实验条件,应用晶体单色器和真空照相系统,或对衍射线图形进行几何分析,以消除背底不均匀性对衍射线位置的影响.

§6.3 西曼-玻林准聚焦对称背反射型衍射几何的系统误差和消除方法

西曼-玻林(Seemann-Bohlin)准聚焦对称背反射照相方法也常用来精确测定晶体的点阵常数,它的系统误差在许多方面与德拜-谢乐法相似. 背反射的角度通常用$\varphi=\frac{\pi}{2}-\theta$表示,其主要系统误差$\Delta\varphi$的来源及其与衍射角关系有以下几个方面. 关系式中(±)号:(+)号表示向φ增大方向偏离,(-)号表示向φ减小方向偏离. 以下讨论背反射照相机的系统误差.

6.3.1 照相胶片伸缩

$$\Delta\varphi_1 = \pm\frac{\Delta l}{l}\varphi \tag{6.65}$$

式中Δl为照相底片伸缩产生的误差,l为在衍射照片两侧属同一对衍射线间的距离,照相底片伸长为(+),收缩为(-).

6.3.2 照相机半径或刀边偏差

$$\Delta\varphi_2 = \pm\frac{\Delta R_1}{R}\varphi \tag{6.66}$$

式中 ΔR_1 为照相机半径或刀边测量的误差,R 为照相机半径.

6.3.3 试样表面偏离照相机聚焦圆的圆周

$$\Delta\varphi_3 = \pm \frac{\Delta R_2}{4R}\tan 2\varphi \tag{6.67}$$

式中 ΔR_2 为样品偏离聚焦圆的圆周误差. 样品表面在聚焦圆圆周以外时为(+),样品表面向内偏离时为(-).

6.3.4 照相底片偏离照相机聚焦圆的圆周

$$\Delta\varphi_4 = \pm\left(\frac{\Delta R_3}{4R}\tan 2\varphi - \frac{\Delta R_3}{R}\varphi\right) \tag{6.68}$$

式中 ΔR_3 为照相底片偏离聚焦圆圆周的误差. 照相底片在聚焦圆周以外为(+),向内偏离为(-).

6.3.5 试样的有限厚度所产生的衍射角偏离

由于 X 射线对试样有一定的穿透能力,如果样品具有一定的厚度,则样品的表面就向聚焦圆圆周外面偏离而产生衍射角的偏差

$$\Delta\varphi_5 = +\frac{k\Delta R_4}{4R}\tan 2\varphi \tag{6.69}$$

式中 $k\Delta R_4$ 为有限厚度试样的吸收误差,k 为未知常数,可使用薄膜样品来消除这一误差.

6.3.6 垂直方向的发散度所产生的误差

$$\Delta\varphi_6 = \left(\frac{h}{4R}\right)^2\tan 2\varphi \tag{6.70}$$

式中 h 为垂直方向高度.

Seemann-Bohlin 准聚焦背反射照相机总误差 $\Delta\varphi$ 是这些误差的总和,即

$$\Delta\varphi = \left[\pm\frac{\Delta l}{l} \pm \frac{\Delta R_1}{R} \pm \frac{\Delta R_3}{R}\right]\varphi + \left[\pm\frac{\Delta R_2}{4R} \pm \frac{\Delta R_3}{4R} \pm \frac{k\Delta R_4}{4R} + \left(\frac{h}{4R}\right)^2\right]\tan 2\varphi$$

$$\Delta\varphi = \varphi\left[\left(\pm\frac{\Delta l}{l} \pm \frac{\Delta R_1}{R} \pm \frac{\Delta R_3}{R}\right) + \left(\pm\frac{\Delta R_2}{2R} \pm \frac{\Delta R_3}{2R} \pm \frac{k\Delta R_4}{2R} + \frac{h^2}{8R^2}\right)\frac{\tan 2\varphi}{2\varphi}\right] \tag{6.71}$$

对于高角度衍射线,φ 很小,$\frac{\tan 2\varphi}{2\varphi}$接近于常数,因此

$$\Delta\varphi = K\varphi \tag{6.72}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan\varphi\Delta\varphi = K\varphi\tan\varphi \tag{6.73}$$

高角度衍射线 $\varphi < 20°$,点阵常数以 $\varphi\tan\varphi$ 函数外推接近于一直线.

Seemann-Bohlin 准聚焦背反射照相机的样品不处在底片圆周的中心,对于精确点阵常数的测量,必须使用单面乳胶胶片,或将双面乳胶胶片的一面剥去或贴上铝箔以防止其显影,因为胶片有一定的厚度,反射 X 射线使胶片两面感光,而使衍射线位置产生偏离.

对于 Seemann-Bohlin 准聚焦对称背反射型的衍射仪,除 6.3.1 节照相胶片伸缩引起的误差不存在外,其他各项误差相同,点阵常数的精确测量所用的外推函数亦相同.

§6.4　平板背射型衍射几何误差的来源和消除方法

平板背反射照相只能收集到少数几条高角度的衍射线,其衍射几何示意图见图 6.14. 对于点阵常数的精确测定,对衍射角必须进行准确的校正.

6.4.1　试样到记录平面的距离误差 ΔD

由于 ΔD 所引起的 $\Delta\varphi$,当 $\Delta\varphi$ 很小时,$\tan(\varphi + \Delta\varphi) = \tan\varphi + \Delta\varphi$,其中 $\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta$,而

$$\Delta\varphi = \frac{l}{D} - \frac{l}{D \pm \Delta D} \approx \pm \frac{l\Delta D}{D^2} \tag{6.74}$$

准确的 D 值一般可用块规或标准样品确定.

6.4.2　X 射线穿透试样引起试样位置的偏离

由于 X 射线穿透试样,引起背反射衍射环加大 $2\Delta l$(l 为衍射环直径的一半)

$$\Delta l = \tan\varphi/\mu(1 + \sec 2\varphi) \tag{6.75}$$

式中 μ 为试样的线吸收系数

$$l_{cor} = l_{obs} - \Delta l \tag{6.76}$$

X 射线穿透试样所引起的偏差可用式(6.75)和式(6.76)校正,或应用厚度小于 0.02mm 薄膜试样和长波长 X 射线辐射,以减小射线穿透试样的影响.

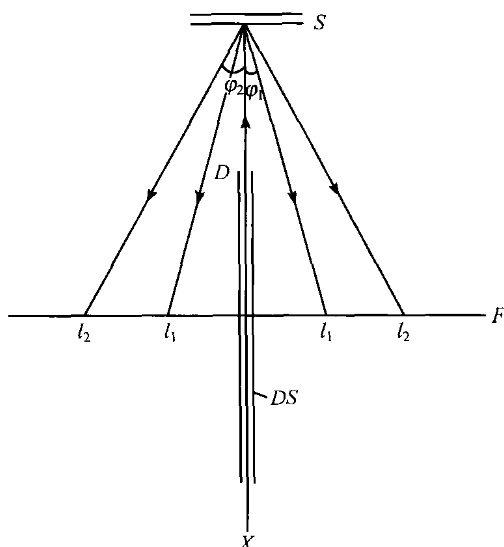


图 6.14 平板背反射照相示意图

S. 平板试样, X. 入射 X 射线, F. 照相胶片或平面显示屏, DS. 入射狭缝, D. 试样与记录平板间的距离, l_1, l_2. 衍射线

6.4.3 入射 X 射线与试样不垂直而引起衍射线位移

设入射 X 射线发散度的半角为 α,则入射 X 射线与试样平面法线不重合,而引起衍射环直径 $2l$ 值的增大

$$\Delta l = \frac{3}{8} l \tan^2 \alpha \tag{6.77}$$

$$l_{cor} = l_{obs} - \Delta l \tag{6.78}$$

入射 X 射线的发散度可通过式(6.77)和式(6.78)进行校正,或在实验条件上加以控制,加长和减小入射狭缝,使得入射线与试样平面法线的夹角不大于 0.1°,在这种情况下入射线的发散度所引起的误差可以忽略不计.

6.4.4 胶片的伸缩和使用双面乳胶照片

如果用照相底片收集衍射数据,还必须考虑底片在显影,定影,冲洗过程的伸缩,引起衍射角的偏差 $\Delta\varphi$

$$\Delta\varphi = 57.3 \tan^{-1} \frac{\Delta l}{D} \tag{6.79}$$

底片的伸缩一般用刀边或具有某一角度值的一些标志来校正,对于精确点阵常数的测量还必须用单面乳胶照片. 如用双面乳胶必须剥去一面或用某种薄膜将其覆盖上,以防止其被显影.

用背反射照相机精确测定点阵常数通常加内标,如 Al,Si 等. 选择所用波长,使在 80°左右出现衍射线. 试样背射衍射角 $\varphi=\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)$ 与标准样品背射衍射角 φ_c 的关系为

$$\tan 2\varphi = \frac{l}{l_c}\tan 2\varphi_c \tag{6.80}$$

式中 l,l_c 分别为试样和标准样品衍射环的半径.

§6.5　布拉格-布伦塔诺衍射仪系统误差及其消除方法

布拉格-布伦塔诺(Bragg-Brentano)准聚焦衍射仪是目前最常用的一种衍射仪,它的系统误差从其产生的原因可以分为三类:几何因素、物理因素和测试系统的滞后性.

6.5.1　产生误差的几何因素

由于测试系统的几何条件所产生的系统误差主要有:试样的表面偏离聚焦表面,X 射线穿透试样而偏离聚焦表面,试样平面偏离测角仪的轴,入射线与反射线在垂直方向的发散度,以及探测器零点位置不准确,探测器窗口和 X 射线源焦点的投影具有一定宽度等. 仪器的几何条件对衍射角重心位置 θ_c 的影响比较便于计算,而仪器的几何因素对衍射线峰值位置 θ_m 的影响则是比较复杂的. 但是对于常用于精确测定点阵常数的高角度衍射线来讲,其理想衍射函数 $f(\delta)$ 是显著地比仪器因素函数 $G(\delta)$ 宽,δ 是对布拉格衍射角的偏离. 也就是说,在 $G(\delta)$ 变化的范围内,$f(\delta)$ 的变化是比较缓慢的. 作为一级近似可以认为,仪器的几何因素对衍射线峰值位置 θ_m 和重心位置 θ_c 的影响是相同的,即 $\Delta\theta_m\approx\Delta\theta_c$. 作为二级近似,$\Delta\theta_m$ 与 $\Delta\theta_c$ 的关系为

$$\Delta\theta_m = \Delta\theta_c + \frac{V_g f'''}{2f''} \tag{6.81}$$

式中 V_g 为仪器的几何因素所产生的平均标准偏差 $V_g=\dfrac{\int(\theta-\theta_c)^2 I(\theta)\,\mathrm{d}\theta}{\int I(\theta)\,\mathrm{d}\theta}$,其表达式将在下面讨论各种几何因素的影响时,分别加以叙述. f''和 f'''分别为当 $\Delta\theta_m=0$ 时,理想衍射函数的二级和三级导数.

在衍射线峰形分布已经测得的情况下,用下列表达式表示二级近似的修正项更为方便,即

$$\frac{V_g f'''}{2f''}\approx\frac{T_{1\delta}-T_{2\delta}}{T_{1\delta}+T_{2\delta}}\cdot\frac{V_g}{\delta}$$

$$\approx \frac{3}{2}\left(\frac{C_{1\delta} - C_{2\delta}}{C_{1\delta} + C_{2\delta}}\right)\cdot\frac{V_g}{\delta} \tag{6.82}$$

式中 $T_{1\delta}$,$T_{2\delta}$分别为偏离衍射线峰值位置 $\pm\delta$ 处的斜率. $C_{1\delta}$,$C_{2\delta}$分别为偏离衍射线峰值位置 $\pm\delta$ 处的衍射强度.

1. 平面试样表面偏离聚焦圆

(1) 由于 X 射线在水平方向存在发射度,有如下两种情况:

(i) 试样表面全部被入射线辐射,衍射线重心位置偏离为

$$\Delta\theta_c = -\frac{l_p^2\sin2\theta}{24R^2} \tag{6.83}$$

平方标准偏差

$$V_g = \frac{l_p^4\sin^2 2\theta}{720R^4} \tag{6.84}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\cdot\Delta\theta = \frac{l_p^2}{12R^2}\cos^2\theta \tag{6.85}$$

(ii) 试样表面被入射线照射的宽度小于试样的宽度

$$\Delta\theta_c = -\frac{\gamma^2\cot\theta}{12} \tag{6.86}$$

$$V_g = \frac{\gamma^4\cot^2\theta}{180} \tag{6.87}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\gamma^2}{12}\cot^2\theta \tag{6.88}$$

式中 l_p 为样品被辐照部分的宽度,R 为测角仪半径,γ 为入射线水平方向的发散度.

(2)试样表面偏离测角仪零点 $\alpha\neq0$,$\alpha=\left(\frac{\psi}{2}-\varepsilon\right)$,其中 ψ 为探测器转动的角度,ε 为入射 X 射线与样品表面的夹角. 如果样品被辐照面积的重心在测角仪的转动轴上,则$\Delta\theta_c=0$,有

$$V_g = \frac{\gamma^2\cos^2\theta\sin^2\alpha}{R\sin^2(\theta\mp\alpha)} \tag{6.89}$$

(3)当试样表面与测角仪转轴发生倾斜,其倾斜度为 ω,如果试样被辐照面积的重心在试样的赤道线上,则 $\Delta\theta_c=0$,有

$$V_g = \frac{h^2\tan^2\omega\cos^2\theta}{48R^2} \tag{6.90}$$

式中 h 为 X 射线源线焦点的半高度.

2. X 射线穿透试样　由于试样对 X 射线不是全吸收,入射 X 射线将穿透试样,而引起试样实际表面偏离聚焦圆. 对于试样的不同吸收有如下三种情况:

(1)无限厚的试样,入射 X 射线没穿透整个试样

$$\Delta\theta_c = -\frac{\sin 2\theta}{4\mu R} \tag{6.91}$$

$$V_g = \frac{\sin^2 2\theta}{16\mu^2 R^2} \tag{6.92}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2\mu R}\cos^2\theta \tag{6.93}$$

(2)有限厚度的试样,入射 X 射线穿透过试样

$$\Delta\theta_c = -\frac{\sin 2\theta}{4\mu R} + \frac{t\cos\theta}{\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) - 1\right]R} \tag{6.94}$$

$$V_g = \left(\frac{\sin^2 2\theta}{16\mu R}\right) - \frac{t^2\cos^2\theta\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)}{R^2\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)\right]^2} \tag{6.95}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2\mu R}\cos^2\theta - \frac{t\cos\theta \cdot \cot\theta}{\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) - 1\right]R} \tag{6.96}$$

(3)当试样很薄时,对 X 射线的吸收可忽略,即 $\mu = 0$ 的情况

$$\Delta\theta_c = -\frac{t\cos\theta}{2R} \tag{6.97}$$

$$V_g = \frac{t^2\cos^2\theta}{12R^2} \tag{6.98}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{t}{2R}\cos\theta\cot\theta \tag{6.99}$$

式中 μ 为试样的线吸收系数,t 为试样的厚度.

3. 试样表面偏离测角仪转轴　试样表面偏离测角仪的转轴,如其偏离量为 s 时

$$\Delta\theta_c = \pm\frac{s\cos\theta}{R} \tag{6.100}$$

$$V_g = 0$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{s}{R}\cos\theta\cot\theta \tag{6.101}$$

式中(±)号表示衍射角偏差可正可负,(-)号表示衍射角负偏离,(+)表示衍射角正偏离.

4. 探测器零点位置有偏差　探测器的零点位置不准确,其衍射角的偏差为常数,可能正偏差,也可能负偏差. 可通过精确修正点阵常数计算零点的漂移,或低角度衍射线双向扫描,或基于线对法对零点原漂移的修正[29]

5. 探测器窗口的宽度　即接收狭缝存在一定宽度 b_c,将会引起衍射峰形状的

改变. 它对衍射线重心 θ_c 不发生影响,但对峰值略有影响

$$V_g = \frac{b_c^2}{48R^2} \tag{6.102}$$

6. X 射线源的宽度　X 射线源焦点投影宽度,与接收光栏宽度一样,只影响衍射角的峰值 θ_m 位置,对 θ_c 不发生影响. 如焦点投影半宽度为 b_f^2,则

$$V_g = \frac{b_f^2}{5.57R^2} \tag{6.103}$$

7. 试样与探测器的 1:2 比的定位不正确　但如果试样辐照面积的重心在试样转动轴的中心时,则不影响衍射线重心的位置 θ_c,但对峰值 θ_m 有影响. 如果1:2比的定位偏差角为 β,则

$$V_g = \frac{1}{12}\gamma^2\beta^2\cos^2\theta \tag{6.104}$$

8. 由入射线和反射线在垂直方向的发散度,而使得衍射线发生偏离

(1)如果 X 射线源焦点在垂直方向的高度 $f=2h$ 和接收光栏的高度 g 比试样被辐照的高度 p 小得很多的情况下,则

$$\Delta\theta_c = h^2\cot\theta/6R^2 \tag{6.105}$$

$$V_g = h^4\cot^2\theta/45R^2 \tag{6.106}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{h^2}{6R^2}\cot^2\theta \tag{6.107}$$

(2)当 X 射线源焦点的高度 f,试样被辐照高度 p,接收光栏高度 g 三者相等时,即 $f=p=g=2h$. 其衍射线的重心 θ_c 的偏差

$$\Delta\theta_c = \frac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta + Q_2(q)\csc2\theta] \tag{6.108}$$

$$V_g = \frac{h^4}{R^4}(a'\cot^2 2\theta + b'\cot2\theta\csc2\theta + c'\csc^2 2\theta) \tag{6.109}$$

其中 a',b',c'为常数.

$$\begin{aligned}\frac{\Delta d}{d} &= -\frac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta + Q_2(q)\csc2\theta]\cot\theta \\ &= \frac{h^2}{6R^2}\left[Q_1(q) - \frac{Q_1(q)+Q_2(q)}{2\sin^2\theta}\right]\end{aligned} \tag{6.110}$$

(i) 当没有梭拉狭缝时,则式(6.108)中 Q 函数和式(6.109)中的常数分别为

$$Q_1(q) = 2, \qquad Q_2(q) = 1,$$

$$a' = 0.089,\ b' = 0.156,\ c' = 0.106$$

(ii) 单梭拉狭缝时,式(6.108)中的 $Q_1(q)$,$Q_2(q)$ 函数为

q 很小，则

$$Q_1(q) = 1, \quad Q_2 = 0$$

$q<2$，　则

$$Q_1(q) = (1 - q/3 + 3q^2/8 - q^3/10)/(1 - q/6)$$
$$Q_2(q) = (q^2/4 - 3q^3/40)/(1 - q/6)$$

$q>2$，　则

$$Q_1(q) = (2 - 29/15q)\Big/\left(1 - \frac{2}{3q}\right)$$
$$Q_2(q) = (1 - 6/5q)\Big/\left(1 - \frac{2}{3q}\right)$$

式(6.109)中的常数，对于单梭拉狭缝，a'，b'，c'随 q 值的减小而减小. 当 $q=2$ 时，将分别为：$a'=0.058$，$b'=0.083$，$c'=0.062$.

(iii) 当双梭拉狭缝，q 很小时，有

$$\Delta\theta_c = -\frac{1}{12}\Delta^2\cot 2\theta \tag{6.111}$$

$$V_g = \frac{1}{1440}\Delta^4(10 + 17\cot^2 2\theta) \tag{6.112}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{24}\Delta^2(\cot^2\theta - 1) \tag{6.113}$$

当 $q=2$，在双梭拉狭缝情况下，式(6.109)中的常数分别为：$a'=0.037$，$b'=0.050$，$c'=0.043$，并随 q 值的增加而加大.

上述式中 $q=\dfrac{\Delta\cdot R}{h}$，$\Delta$ 为梭拉狭缝的张角，定义为梭拉狭缝片间距离与梭拉狭缝长度的比值.

图6.15是在三种情况下 Q_1 与 Q_2 随 q 值的变化曲线. 图6.16是在三种情况下衍射曲线重心偏离 $\Delta 2\theta_c$ 随衍射角 2θ 的变化. 当 q 值变化时，曲线的形状仍然相同，只是 $\Delta\theta_c$ 值不同而已.

从图6.16可见，当不用梭拉狭缝时，在 $2\theta\approx 120°$，$\Delta\theta_c=0$. 在用梭拉狭缝的情况下，对于不同的实验条件，2θ 在 $90°\sim110°$范围，$\Delta\theta_c\approx 0$. 随着梭拉狭缝的应用和 q 值的减小，不但 $\Delta\theta_c$ 值下降，而且还可以提高测试的信噪比. 但是应用张角很小的梭拉狭缝，将大大降低记录强度. 所以应该根据点阵常数测量精确度的要求和仪器的具体情况，选择一个比较合理的梭拉狭缝的张角数值，通常选择 $q=1\sim2$.

以上讨论了布拉格-布伦塔诺型衍射仪一系列几何因素所产生的衍射角重心 θ_c 的偏离，为便于比较各种因素的影响和消除误差的外推函数，现将其综合在表6.5中. 从表6.5可见，除了入射线和反射线垂直方向发散度的影响不能靠外推法完全消除外，其他几何因素所产生的偏差，可根据误差产生的主要原因，选择适当

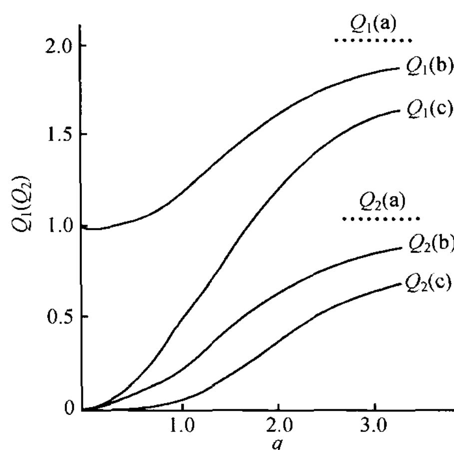


图6.15 Q_1 与 Q_2 随 q 的变化

(a) 没有梭拉狭缝;(b) 单梭拉狭缝;(c) 双梭拉狭缝

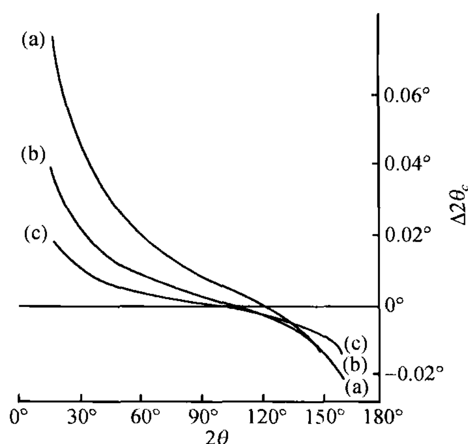


图6.16 垂直方向发散度产生的衍射重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

(a) 没有梭拉狭缝; (b)单梭拉狭缝 (c)双梭拉狭缝 } $q=4/3, h=5\text{mm}, R=170\text{mm}$

的外推函数,例如 $\cos^2\theta$, $\cos\theta\cot\theta$ 或 $\cot^2\theta$ 等,外推到 $\theta=90°$加以消除.

6.5.2 产生误差的物理因素

物理因素所产生的系统误差有洛伦兹极化因素,入射线的光谱色散,入射线通过滤波片后光谱分布的变化,X 射线通过试样的折射率等. 物理因素对衍射线所产生的偏差见表6.6.

表 6.5　布拉格-布伦塔诺型衍射仪几何因素所产生的衍射角偏离及外推函数

误差产生的原因			衍射线重心位置偏离 $\Delta\theta_c$	外推函数
样品表面偏离聚焦圆	X 射线源在水平方向的发散度	试样表面全部被入射线辐照	$-\dfrac{l_p^2\sin2\theta}{24R^2}$	$\cos^2\theta$
		试样表面被入射线照射的宽度小于试样的宽度	$-\dfrac{\gamma^2\cot\theta}{12}$	$\cot^2\theta$
	试样表面偏离测角仪零点 $\alpha\neq0$(如果样品被辐照面积的重心在测角仪的转动轴上)		0	—
	试样表面与测角仪转轴发生倾斜 $\omega\neq0$(如果试样被辐照面积的重心在试样的赤道线上)		0	—
试样平面偏离测角仪的转轴			$\pm\dfrac{s\cos\theta}{R}$	$\cos\theta\cdot\cot\theta$
试样与探测器的 1:2 比的定位偏差角 β(试样辐照面重心与转动轴中心重合)			0	—
入射线与反射线在垂直方向的发散度	假设 X 射线源焦点的高度 f,样品被辐照的高度 p,接收光栏的高度 g 均相等 $f=p=g=2h$		$\dfrac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta+Q_2(q)\csc2\theta]$ $q=\dfrac{\Delta\cdot R}{h}$ Δ 为梭拉狭缝的张角 $\Delta=D/l$	$Q_1(\cot^2\theta-1)+\dfrac{Q_2}{\sin^2\theta}$
	$p\gg f,g$		$\dfrac{h^2\cot\theta}{6R^2}$	$\cot^2\theta$
探测器的零点位置不准确			± 常数	$\cot\theta$
探测器窗口(接收狭缝)宽度			0	—
X 射线源焦点投影宽度			0	—
试样对 X 射线的吸收	无限厚的试样(X 射线没穿透整个试样)		$-\dfrac{\sin2\theta}{4\mu R}$	$\cos^2\theta$
	有限厚度的试样		$-\dfrac{\sin2\theta}{4\mu R}+\dfrac{t\cos\theta}{\left[\exp\left(\dfrac{2\mu t}{\sin\theta}\right)-1\right]R}$	$-k_1\cos^2\theta+k_2\cos\theta\cot\theta$
	试样对 X 射线吸收可忽略 $\mu\approx0$		$-\dfrac{t\cos\theta}{2R}$	$\cos\theta\cdot\cot\theta$

注:l_p 为样品被照射部分的宽度,R 为测角仪半径,γ 为入射线水平方向发散度,s 为样品表面偏离测角仪轴的数值,$\alpha=(\psi/2)-\varepsilon$,$\psi$ 为探测器旋转角度,ε 为入射线与样品表面夹角,h 为 X 射线源线焦点高度 f 的一半,D 为梭拉缝片间距离,l 为梭拉狭缝长度,μ 为试样的线吸收系数,t 为试样的厚度,(−)号表示衍射角偏小,(±)取决于仪器偏差方向.

表 6.6 物理因素所产生的衍射角偏离[4,7,8,30]

误差产生的物理原因		衍射线重心偏离 $\Delta\theta_c$	衍射线峰值偏离 $\Delta\theta_m$
洛伦兹偏振因数的影响	单线	$1.43\frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan^2\theta_c\left[\tan\theta_c+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right]$	$0.18\frac{W_\lambda^2}{\lambda_m^2}\tan^2\theta_m\left(\tan\theta_m+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right)$
	α_1 与 α_2 双线	$\tan^2\theta_c+\left[\tan\theta_c+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right]\cdot\left[\frac{1.43c}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha1}^2}{\lambda_c^2}+\frac{1.43}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha2}^2}{\lambda_c^2}+\frac{c}{(1+c)^2}\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_c}\right)^2\right]$	—
光谱色散的影响	单线	$-0.715\frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan^3\theta_c$	—
	α_1 与 α_2 双线	$-\frac{1}{2}\tan^3\theta+\left[\frac{1.43c}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha1}^2}{\lambda_c^2}+\frac{1.43}{1+c}\frac{W_{\alpha2}^2}{\lambda_c^2}+\frac{c}{(1+c)^2}\cdot\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_c}\right)^2\right]$	—
X 射线通过滤波片后光谱分布的变化		$\frac{4.29\mu(\lambda_c)tW_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan\theta_c$	$\frac{0.4\mu(\lambda_m)tW_\lambda^2}{\lambda_m^2}\tan\theta_m$
X 射线的折射率		$a_{cor}=a_{obs}(1+\Delta n)$, $\Delta n=2.71\times10^{-6}\lambda^2\rho\frac{\sum Z}{\sum A}$	

注：λ_c，λ_m 为相应于谱线重心和峰值的波长；c 为双线 α_1 与 α_2 积分强度比；W_λ 为谱线半宽度，见参考文献[4,31]的附录；$\mu(\lambda_c)$为当 $\lambda=\lambda_c$ 时滤波片线吸收系数，$\Delta\lambda=\lambda_{c\alpha2}-\lambda_{c\alpha1}$；$t$ 为滤波片厚度；Δn 为折射率校正项；ρ 为样品密度；$\sum Z$ 为单胞中全部原子的原子序总和；$\sum A$ 为单胞中全部原子的原子量总和.

从表 6.6 可以看出，物理因素所产生的偏差与几何因素不同，其偏差 $\Delta\theta$ 随衍射角的增加而加大，洛伦兹偏振因数，X 射线的色散，X 射线通过滤波片后光谱分布的改变以及 X 射线的折射等物理因素是无法通过衍射角外推到 90°而加以消除的. 在一般情况下，X 射线通过滤波片后，光谱分布的改变所引起的衍射角 θ 的偏离可以略而不计. 晶体对 X 射线的折射率只有当点阵常数测量的精确度高于 10^{-5}时，才需要通过计算加以校正. 对于 Cu$K\alpha$，Cu$K\beta$，洛伦兹偏振因数和 X 射线的色散对衍射线重心位置的影响见图 6.17 与图 6.18. 对于其他波长，其变化的趋势都是相同的，其影响大小取决于入射谱线半高宽度和波长. 由于洛伦兹偏振因数与 X 射线的色散所产生的 $\Delta\theta_c$ 随衍射角增大而增加，在 $\theta<70°$范围，$\Delta\theta_c$ 是很小的. 当 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 衍射线不能分开的情况下，由于 Cu$K\beta$ 辐射的谱线半高宽小，为减小洛伦兹偏振与 X 射线色散等因素所产生的衍射角偏离 $\Delta\theta$，对于精确的点阵常数测量以 Cu$K\beta$ 辐射为宜.

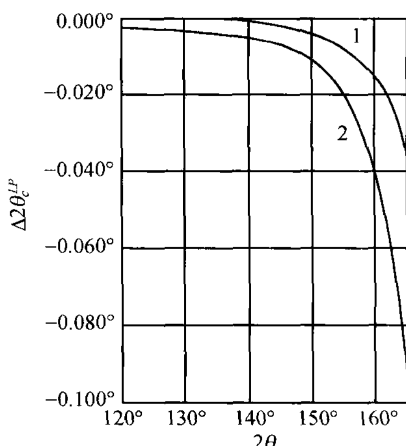


图 6.17　洛伦兹极化因数产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1. Cu$K\beta$ 辐射;2. Cu$K\alpha$ 辐射

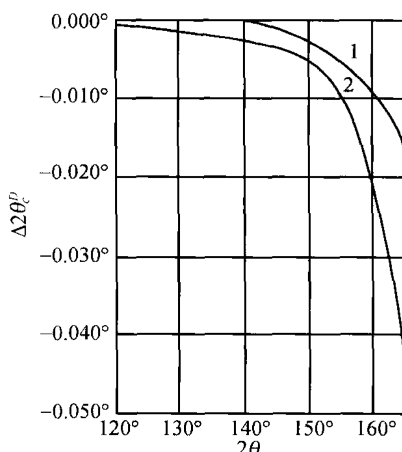


图 6.18　色散产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1. Cu$K\beta$ 辐射;2. Cu$K\alpha$ 辐射

6.5.3　测试系统的滞后性

测试系统的滞后性主要是记录系统时间常数太长或/和探测器转速太快,以及测角仪齿轮传动系统存在间隙所造成的,在 6.2.5 节已作了叙述,它可通过测角仪正旋转和反旋转所得结果取平均值或阶梯扫描逐点测量以消除其滞后性.

从以上对用布拉格-布伦塔诺型衍射仪所产生的衍射线畸变的分析中可以看出,从处理消除误差的角度,存在着四种不同类型的误差,第一类是可以通过衍射角外推到 90°加以消除的,如试样平面偏离聚焦圆或测角仪的转轴,试样对入射 X 射线的吸收,探测器零点位置不准确等原因产生的误差. 第二类是无法通过外推到 $\theta=90°$加以消除的误差,如洛伦兹极化因数,X 射线光谱色散,入射线通过滤波片后光谱分布的改变,以及试样对 X 射线的折射率等,只能靠计算法加以修正. 第三类误差是可以通过实验的方法加以消除的,如测试系统的滞后性. 第四类误差是可以用外推法消除一部分,剩余部分靠计算法加以校正. 例如入射线与反射线在垂直方向的发散度.

§6.6　晶体点阵常数的精确测定

为了消除影响晶体点阵常数精确测量的各种系统误差,历来就有两种主要的途径,一种是改善实验技术,如在照相装置等实验设备方面进行精密设计和加工,严格实验条件,使实验条件尽量达到理想的程度,从而消除系统误差. 另一种途径是探讨系统误差产生的原因,及所出现的规律,通过数学处理加以消除. 通常两种

途径结合起来是比较合理的,因为从改善实验条件要做到完全消除系统误差,事实上是不可能的,但它是获得准确结果的基础. 对于没有完全消除的部分误差,可以通过数学分析和处理的办法加以消除. 同时还可以通过分析某种实际情况和产生误差的主要原因,有针对性地改善实验技术,以消除或减小误差.

6.6.1 改善实验条件

1. *德拜-谢乐照相法* 对于德拜-谢乐照相法,如下几个方面实验技术得到有效的改进[1,32,33],在一般情况下其精确度可达 5×10^{-5}.

(1)设计精密度很高的反对称型德拜-谢乐照相机,准确测定在该实验条件下照片所相应的照相机的有效半径,以消除照片在处理过程中的均匀伸缩以及照相机半径不准确所产生的误差.

(2)精确加工照相机,使样品的转动轴与装照相底片的圆柱面中心轴相重合. 加工照相机的圆柱面和加工样品转动轴应在同一次加工过程中完成,以保证两者的同心度. 严格仔细调整试样轴到照相机中心位置,以消除或减小试样的偏心误差. 为了保证试样的主轴与圆柱面平行,在水平放置相机时,用头发丝铅垂试样.

(3)采用孔径尽可能小而长的入射光栏,圆孔光栏直径不超过 1mm,以减小 X 射线发散度所造成的角偏差.

(4)为减小试样吸收而引起衍射线位置的偏离,尽可能地减小试样的直径,使其不超过 0.2mm. 用低吸收系数的直径不超过 0.1mm 的非晶态丝作为试样的载体,并尽可能地利用吸收小的高角度衍射线计算点阵常数.

(5)使用大直径的德拜-谢乐照相机和高精度的比长仪. 例如用直径为 114.6mm 或更大的反对称型照相机,以及使用精确度高于 0.01mm 的比长仪. 但如果能够提高衍射线测量的精确度,则可降低照相机的直径.

(6)为确保能够获得敏锐的粉末衍射线,除试样的适当处理,如消除应力以及合适的颗粒度和结晶度等外,还必须保证照相过程温度是恒定的. 因为固体的膨胀系数一般为$4\times10^{-6}\sim7\times10^{-6}/℃$,温度的变化会引起试样点阵常数的变化,温度波动而使得衍射线变宽. 在照相过程中,不但要控制温度的恒定,同时还要知道是在什么温度下收集数据的,以便给出精确的点阵常数,与其他作者所得结果进行比较. 因此,必须有效控制试样照相温度到 $\pm0.1℃$ 或更好的恒温. 斯特兰马尼斯(Stranmanis)等设计了一些恒温装置,用空气或水作为恒温介质[32].

(7)由于点阵常数的相对测量误差是衍射角的函数,$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta$. 对于同一的角误差 $\Delta\theta$,$\frac{\Delta d}{d}$值将随着衍射角 θ 的增大而减小. 斯特兰马尼斯技术很重要的一点是选择适当的辐射波长,不加滤波片,或使用多辐射的合金靶材,以获得尽可

能多的衍射角 $\theta>80°$的高质量的衍射线.

(8)为确保衍射照片的有效半径的准确性. 在处理照片(包括显影、定影、冲洗等)的过程中,要防止衍射照片的不均匀拉伸和收缩,这就要求严格显影、定影、冲洗条件. 底片必须在暗房中阴干,在没有完全阴干以前,不能拿出暗房,以免造成不均匀的伸缩. 由于胶片的膨胀系数较大,在测量照片的过程中,温度不要发生太大的变化,最好在恒温室中测量,以防止照片长度的变化.

(9)准确测量衍射线在照片上的位置,要使用精确的比长仪. 放大倍数不宜太大,一般为2倍左右,所测量的衍射线位置必须是赤道线.

(10)照相机对光时,必须使入射的X射线与样品转动轴相互垂直. 如果不垂直,对于矩形光栏,则衍射线在照片上下两部分不对称. 如果入射的X射线与样品的转动轴呈 $90°\pm\gamma$ 时,则 $\tan2\theta_{cor}=\tan2\theta_{obs}\cdot\cos\gamma$. 由于 γ 角难以确定,这个偏差是难以校正的.

Huber广角吉尼尔(Guinier)单色聚焦照相机,可收集 $\theta=1°\sim89°$范围的衍射线,采用对称背反射装置,收集的衍射线角范围为 $58°\sim89°$,经过适当的调节可获得严格的 $K\alpha_1$ 单色辐射,这不但给衍射线的解析、衍射角的准确测量带来方便,同时还给出衍射线对应的准确波长. 由于 $\Delta d/d=-\cot\theta\cdot\Delta\theta$,在衍射线位置测量准确度相同的情况下,衍射线的角度愈高,则面间距 d 的相对误差愈小. 因此广角吉尼尔单色聚焦照相机测量晶体点阵常数可达到很高的准确度.

由于底片在显影、定影、冲洗的温度和时间的不同,底片的长度将发生明显变化,为测得衍射线的准确的 θ 值,可加入标准物质作内标,修正衍射线位置. 然而内标物质的衍射线有时与待测物质的衍射线相重叠,而且由于内标的存在,将导致试样衍射强度的降低,给测量工作带来困难. STOE公司生产的广角吉尼尔照相机从改进设备条件方面加以改善,在底片盒的上下部,每隔5°刻有角度参考线,用以校正衍射线的位置.

参考文献[34]中曾使用不带角度参考线的广角吉尼尔照相机,精确测量钆镓石榴石的点阵常数. 照相机的刀边角度用Si标准试样标定,用分析纯的NaCl校验,测得NaCl在室温的点阵常数为5.63920±0.00015Å,文献中通常采用NaCl是阵常数5.63919~5.63946Å,与用衍射仪法(下一节)测得的点阵常数5.63927±0.00012Å相当一致. 说明照相机的刀边常数是准确的. 在衍射角大于64°得到钆镓石榴石 $Gd_3Ga_5O_{12}$(GGG)四条清晰的衍射线,其相应的面指数 $h^2+k^2+l^2=212$, 216,244,248. 测定了18℃ GGG单晶体头部和尾部的点阵常数分别为12.3824Å和12.3822Å. 说明GGG晶体是同成分熔化. 掺 Ca^{2+} 和 Zr^{4+} 的GGG晶体和剩料的点阵常数分别为12.4154Å和12.4235Å. Ca^{2+} 的离子半径与 Gd^{3+} 的离子半径相近(六配位分别为1.00Å和0.938Å). Zr^{4+} 的离子半径(0.72Å)比 Gd^{3+} 的离子半径小,比 Ga^{3+} 的离子半径(0.62Å)大. 掺杂 Ca^{2+}, Zr^{4+} 的GGG晶体的点阵常数比纯

GGC 的大,表明 Ca^{2+} 替代 Gd^{3+},为保持晶体的电荷电平衡,等量的 Zr^{4+} 替代 Ga^{3+},形成固溶体. 剩料的点阵常数大于晶体,表明 Ca^{2+},Zr^{4+} 在掺杂固溶体中的分凝系数小于 1.

2. *德拜-谢乐型衍射仪* 德拜-谢乐型衍射仪用于点阵常数的精确测定,有关实验技术的改善,除了上一节照相法中只涉及与照相胶片有关的(1),(5),(8)等项外,其他各项改善实验技术的措施也都适用于德拜-谢乐型衍射仪. 此外还应该精密加工测角仪,以确保测角仪有效半径的准确性和在整个圆周半径的相等性(即圆周完全呈圆形),以及转动齿轮的无缝隙和不均匀磨损.

3. *布拉格-布伦塔诺型衍射仪法* 关于布拉格-布伦塔诺型衍射仪衍射线的系统误差与衍射角的关系,在 §6.5 已讨论过,它们分别与不同的函数,例如 $\cos\theta$, $\cot\theta$, $\tan\theta$, $\tan^3\theta$ 等有关,无法用一种函数外推加以消除. 此外,衍射仪的固有误差也应给予特别的重视,例如齿轮传动装置不完善,齿轮的不均匀磨损和油膜的变化,以及其圆周不完全圆形,呈轻微的椭圆性,1:2 连动机构不准确等都可能引起难以校正的误差. 因此,采用衍射仪法精确测量点阵常数时,改善实验技术和对仪器进行严格的校准,尽可能地通过实验技术的改进来减小系统误差就显得十分重要.

随着精密加工工业的发展和高功率 X 射线源的应用,测角仪加工的高精度和使用小张角的双梭拉狭缝,可以降低由于仪器的几何因素所引起的偏差 $\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$. 如试样表面不偏离聚焦圆,水平方向发散度用 1°狭缝时,$\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001°$. 试样表面偏离测角仪的转轴如为 10μm 时,则 $\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001°$. 入射线与反射线在垂直方向的发散度,当用双梭拉狭缝,$q \leqslant 1$ 时,2θ 在 60°~140°范围,$\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$ 也不会超过 0.001°. 探测器的零点位置可准确调整,或通过用 Si 薄膜试样双向扫描测量衍射线的对称位置加以校正,同时这一误差在实际工作(当处理数据时)中是容易发现的,因为它与 $\cot\theta$ 呈线性关系.

物理因素引起衍射线的畸变,给点阵常数测量带来的误差,是无法应用外推法加以消除的. 同时,它对衍射线峰值位置的影响 $\Delta\theta_m$ 远比对重心位置影响 $\Delta\theta_c$ 小得多,当衍射角 θ 小于 70°时,$\Delta\theta_m$ 仅为 10^{-4} 量级,可以不加修正.

综上分析,余下的只有 X 射线对试样的穿透使试样表面偏离聚焦圆所产生的误差. 如用足够强的 X 射线发生器,仅测量点阵常数,不考虑衍射强度,用薄膜试样,在衍射角 θ 为 50°~70°范围,收集衍射线峰值位置 θ_m,当试样厚度小于 40μm 时,则 $\Delta\theta_m$ 不大于 0.002°,这与常用的测角仪测量结果的精确度 $\Delta(2\theta) = 0.005°$ 相当,因而可以不加任何校正,点阵常数测量的精确度就取决于测角仪的准确度和对衍射峰位置的判读,其精确度有可能达到 3×10^{-5}.

以 NaCl 和 YAG:Nd 晶体点阵常数测定为例[16],首先晶体经粉碎后,通过 325 目筛. 将玻璃胶纸或涂有加拿大胶的聚酯薄膜贴在样品架上,使胶面与测角仪样品架的基准面重合,而后在其上粘一薄层试样细粉,其厚度小于 40μm. 因而由于

X 射线对试样的穿透而引起样品表面偏离测角仪转动轴，所产生的误差就可以略而不计. 用转动靶 RU-1000 X 射线源，使用功率为 40kV，300mA. Cu$K\alpha$ 辐射，Ni 滤波片，所用的测角仪是半径为 335mm 的 SG-9R 型，测角仪的零点经仔细调整，并用 Si 薄膜样品经 $\pm\theta$ 校验衍射仪零点. 狭缝系统为 1°，1°，0.3mm，双梭拉狭缝，$q\approx\frac{4}{3}$. 在 2θ 为 110°~140°(SG-9R 型测角仪在 RU-1000 上使用时的最高记录角度)范围内记录相应于 Cu$K\alpha_1$ 和 Cu$K\alpha_2$ 的衍射线(其波长分别为 1.54051Å 与 1.54433Å). 用闪烁计数器，阶梯扫描，每步 2θ 为 0.01°，每次记录 10s 或 20s，衍射角取峰值位置，每个样品进行二次实验，其衍射角 $2\theta_m$ 符合程度在 ±0.005°以内，所得结果分别列于表 6.7 和表 6.8.

表 6.7　NaCl 在 25℃的点阵常数

$h^2+k^2+l^2$	辐射	$2\theta_m/(°)$	a/Å
44	Cu$K\alpha_2$	130.530	5.63936
	Cu$K\alpha_1$	129.930	5.63909
40	Cu$K\alpha_2$	119.992	5.63932
	Cu$K\alpha_1$	119.502	5.63935
36	Cu$K\alpha_2$	110.478	5.63941
	Cu$K\alpha_1$	110.080	5.63909

表 6.8　$Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 的点阵常数[1)]

$h^2+k^2+l^2$ \ 成分/%	辐射	$x=0$，28.5℃		$x=0.55$，26.5℃		$x=1.47$，26.0℃		$x=1.97$，26.8℃	
		$2\theta_m/(°)$	a/Å	$2\theta_m/(°)$	a/Å	$2\theta_m/(°)$	a/Å	$2\theta_m/(°)$	a/Å
212	Cu$K\alpha_2$	138.848	12.0090	138.820	12.0101	138.802	12.0108	138.742	12.0132
	Cu$K\alpha_1$	138.092	12.0093	138.064	12.0104	138.050	12.0110	137.992	12.0131
208	Cu$K\alpha_2$	136.044	12.0090	136.024	12.0099	136.000	12.0109	135.960	12.0126
	Cu$K\alpha_1$	135.342	12.0092	135.316	12.0104	135.300	12.0111	135.254	12.0131
206	Cu$K\alpha_2$	134.698	12.0089	134.664	12.0104	134.646	12.0112	134.596	12.0134
	Cu$K\alpha_1$	134.022	12.0090	133.986	12.0106	133.964	12.0116	133.920	12.0135
200	Cu$K\alpha_2$	130.824	12.0090	130.792	12.0105	130.810	12.0097	130.738	12.0131
	Cu$K\alpha_1$	130.210	12.0089	130.176	12.0106	130.160	12.0113	130.118	12.0134
198	Cu$K\alpha_2$	129.586	12.0089	129.550	12.0106	129.550	12.0106	129.492	12.0135
	Cu$K\alpha_1$	128.982	12.0091	128.950	12.0107	128.940	12.0112	128.892	12.0136
192	Cu$K\alpha_2$	125.992	12.0087	125.976	12.0095	125.950	12.0109	125.912	12.0130
	Cu$K\alpha_1$	125.438	12.0087	125.414	12.0100	125.392	12.0112	125.352	12.0134
点阵常数平均值/Å		12.0090±0.0001		12.0103±0.0003		12.0110±0.0003		12.0132±0.0002	
经折射率校正后，20℃的点阵常数/Å		12.0084±0.0001		12.0099±0.0003		12.0107±0.0003		12.0128±0.0002	

1) 膨胀系数取 7×10^{-6}/℃. YAG:Nd 晶体的化学成分经化学分析测定.

表6.7列出的是NaCl根据不同晶面求得的点阵常数,取算术平均值5.63927 ±0.00012Å,经折射率校正后为5.63931 ±0.00012Å. 这与通常文献上采用的NaCl点阵常数5.63919~5.63946Å是十分一致的. 从表6.8也可以看到,含不同Nd量的YAG晶体在不同的衍射角位置不加修正所求得的点阵常数与平均值的平均偏差不超过±0.0003Å,即相对误差为$\pm 3\times 10^{-5}$,同时是无规则的偏离. 这与衍射仪测量衍射峰值偶然误差$\Delta(2\theta)\approx 0.005°$相一致. 这说明在这种情况下,系统误差是可以略而不计. 这种方法十分简便,而点阵常数的测量仍可达到较高的准确度.

从表6.8的$Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$(YAG: Nd)点阵常数随成分的变化,用最小二乘方法拟合求得YAG: Nd晶体点阵常数a与Nd含量的关系$x=500(a-12.00847)$Å. 化学成分是经过化学分析确定的,其准确度为5%. 每增加1at% Nd^{3+},点阵常数增加0.0020Å. 可以应用这个结果,在不损坏YAG: Nd激光晶体的情况下,测定YAG: Nd晶体中的Nd^{3+}含量.

6.6.2 内标法

内标法是用点阵常数已知的标准物质与待测物质以适当的比例均匀混合,做成样品,拍摄X射线粉末衍射照片或用衍射仪收集衍射图谱. 照片或图谱上将出现两套衍射花样,一套是属于标准物质的衍射线,另一套是属于待测物质的衍射线. 标准物质与待测试样是在完全相同的条件下进行实验,待测试样与标准物质产生的误差是相同的. 因此就可以用标准物质的$\Delta\sin^2\theta$(或$\Delta d,\Delta\theta$等)与衍射角θ的某种函数$f(\theta)$关系图,来校正待测试样的$\sin^2\theta$值(或d,θ等). 作图法的优点在于它可以将某些由于偶然因素而异常偏离的衍射线加以摒弃. 另一种方法是从标准物质的偏差求得该照相条件下标准试样的偏心、吸收等流移常数来校正待测试样衍射线位置,这种方法便于用计算机程序进行校正.

内标法比较适用于校正未知晶体结构的衍射线位置,也适用于对称性较低的已知晶体结构试样衍射线位置的校正. 对于高对称性(特别是立方晶系)的已知晶体结构的试样,由于衍射线面指数的标定比较确定. 用以下介绍的图解法和科恩(Cohen)最小二乘方法求解精确的点阵常数比内标法优越.

内标法对标准样品的要求是:标准物质的点阵常数要准确知道;衍射线分布均匀;容易获得纯物质,易磨成细粉,使标准物质与待测样品的细度约为1μm;两种物质能够均匀混合,同时不起化学反应;标准物质的衍射线与待测试样的衍射线不要重叠.

由于点阵常数精确测量在实际应用中的意义日益增长,国际晶体学会晶体仪器专业委员会在1956年至1960年间给9个国家16个实验室发放相同的金刚石、硅和钨粉末试样,应用相同的X射线波长,热膨胀系数和折射率校正数据. 帕瑞奇(Parrish)在1960年发表了各实验室的综合结果[35],以Si为例,在25℃,从26个

测量数值中,求得 Si 的点阵常数平均值为 5.43054Å,其标准偏差为 ±0.00017Å. W 的点阵常数 a = 3.16522 ± 0.00009Å. 测定结果表明,各实验室所测得的精确度优于各实验室之间的差异. 这说明了测试者的实验操作严谨是至关重要的.

作为内标法常用的标准物质有:Si,Al,NaCl,SiO_2 以及作为高温衍射试样载体用的 Ni 片和 Pt 网. 它们在25℃时的点阵常数分别为:a_{Si}(SRM640b) = 5.43054Å, a_{Al} = 4.04945Å, 对于六角晶系的 SiO_2, a = 4.91260Å, c = 5.40429Å, a_{NaCl} = 5.6393Å, a_{Ni} = 3.5240Å 和 a_{Pt} = 3.9241Å. 由于 LaB_6(SRM660)属简单立方结构,衍射线分布均匀,且峰形理想,近期也被用作标准物质. a_{LaB_6}(25℃) = 4.15695Å. 作为标准试样的纯度要特别加以注意,例如 NaCl 的纯度有时难以保证,它容易与其他碱金属卤化物形成固溶体而影响其点阵常数的准确性.

内标法最大的问题是所测得的点阵常数的精确度不可能超过标准物质点阵常数的精确度,因此对于标准物质的选择是十分重要的.

对于精确点阵常数的测量必须进行热膨胀系数的校正. 标准样品 Al,Si,Ni 和 Pt,NaCl 的线膨胀系数见表 6.9.

表 6.9　几种常用标准物质线膨胀系数随温度的变化

温度/K	线膨胀系数/10^{-6}·$℃^{-1}$				
	Al	Si	Ni	Pt	NaCl
25	0.5		0.2		0.8
50	3.5	-0.2	1.7		8.0
75	8.1	-0.5	4.3		19.2
100	12.0	-0.3	6.6	6.7	24.0
150	17.1	+0.5	9.6	7.9	31.4
200	20.2	1.4	11.2	8.4	35.4
250	22.0	2.1	12.2	8.7	37.9
293	23.0	2.5	12.8	8.9	39.7
350	24.1	2.9	13.5	9.1	41.6
400	24.9	3.2	14.1	9.2	43.1
500	26.5	3.5	15.1	9.5	46.0
600	28.2	3.8	17.4	9.7	49.3
700	30.4	4.0	16.3	10.0	53.0
800	33.5	4.1	16.6	10.2	57.4
1000		4.3	17.5	10.8	69.7
1200		4.5		11.6	
1400				12.4	
1600				13.4	
1800				14.4	

6.6.3　图解外推法

在本章前几节中讨论了各种不同因素产生的系统误差与衍射角 θ 的某种函数

关系，图解外推法即根据实验的主要误差来源，确定使用外推函数，一般用直线关系，达到消除系统误差的目的，以获得精确的点阵常数．对于德拜-谢乐衍射几何常用的外推法有以下几种：

1. *衍射角 θ 外推法*　凯特曼（Kettmann）提出，用 d（或 a）直接对 θ 作图，外推到 $\theta=90°$．这一方法的缺点是 d（或 a）与 θ 不是直线关系．图 6.19 是立方 γ 黄铜结构的 Cu_9Al_4 点阵常数 a 随衍射角 θ 的变化．图中所示只能根据 a 随 θ 关系的光滑曲线外推到 90°，因此难以获得准确的点阵常数．但凯特曼外推法是其他图解外推法的前导，他首创了用外推到 90°的方法来消除系统误差．

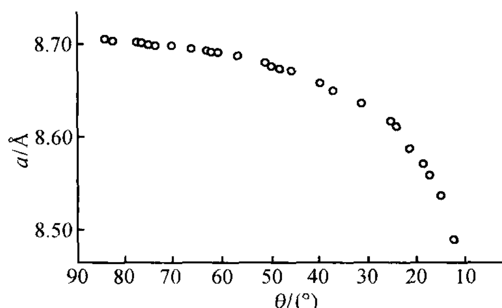


图 6.19　立方 γ-黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对衍射角 θ 的外推

2. *$\cos^2\theta$ 外推法*　布雷德利和杰伊[25]分析了德拜-谢乐照相法的各种系统误差，认为利用照相机的刀边常数或反对称法，确定照相机的有效半径，可能有效地消除由于照相底片伸缩而产生的误差．限制入射线垂直方向的发散度，使其对实验结果影响甚微的情况下，只考虑试样偏心误差和吸收误差．入射线源为均匀点焦点，照相系统的发散度很小，用衍射强度最大值表示衍射角，对于立方晶系，根据式（6.2）和式（6.36）得

$$\frac{\Delta a}{a}=-\left[\frac{p\cos\sigma}{R}+\frac{r}{2R\theta}\left(1+\frac{R}{AX}\right)\right]\cos^2\theta$$

$$\frac{\Delta a}{a}=\left(D+\frac{E}{\theta}\right)\cos^2\theta \tag{6.114}$$

式中 $D=-\frac{p\cos\sigma}{R}$ 为偏心流移常数，$E=-\frac{r}{2R}\left(1+\frac{R}{AX}\right)$ 为吸收流移常数．在给定的实验条件下，D 与 E 均为常数．

$\frac{\Delta a}{a}$ 与 $\cos^2\theta$ 虽然也不是直线关系，但适用于以偏心误差为主，试样的吸收系数很小的情况．当 $\theta>60°$ 时，试样吸收将更小，$\frac{\Delta a}{a}$ 与 $\cos^2\theta$ 基本上呈直线关系．图 6.20 是 Cu_9Al_4 的 a 与 $\cos^2\theta$ 的关系．从图 6.20 可见，当 $\theta>60°$ 时，存在着很好的

直线关系.

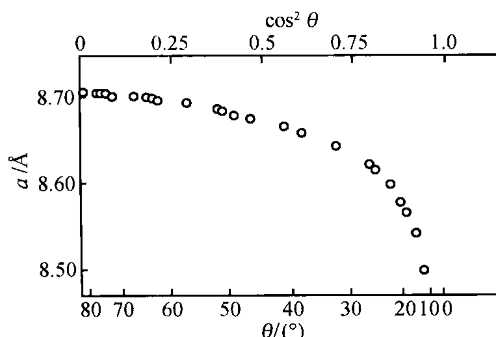


图 6.20　立方 γ 黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对 $\cos^2\theta$ 的外推

应用布雷德利和杰伊的外推法要得到好的结果,必须有足够多的 $\theta>60°$分布均匀的明锐衍射线. 如果在这范围的衍射线数目不够,或分布不均匀的话,则可同时使用 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 辐射(不用滤波片),或更换入射线的波长,或用合金作为 X 射线的阳极靶,以提高点阵常数测量的准确度,其准确度为二万分之一.

3. $\left(\dfrac{1}{\sin\theta}+\dfrac{1}{\theta}\right)\cos^2\theta$ 函数外推法　泰勒和辛克奈尔(Sinclair)[27]与纳尔森(Nelson)和瑞利(Riley)[36]分别独立地提出了这一函数的外推技术. 他们认为,如果德拜-谢乐照相机中的主要误差是试样的吸收误差,其他误差可略而不计. X 射线源的强度分布是指数函数形式$\exp(-k^2x^2)$,则

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{E}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right) \tag{6.115}$$

因此,对于立方晶系,$\dfrac{\Delta a}{a}$与$\left(\dfrac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\dfrac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$函数呈线性关系,其线性范围可以到很低的衍射角范围. 实际应用上,几乎一切角度的衍射线都可以被采用.

图 6.21 是 Cu_9Al_4 不同吸收系数试样,点阵常数 a 对$\left(\dfrac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\dfrac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$函数外推的结果. 上面的实验点(a)是直径小(即吸收系数小)的试样的结果. 下面的实验点(b)则是直径大(即吸收系数大)的试样的结果,它们分别落在两条直线上,其斜率(相应于不同的吸收系数)虽然不同,但是外推到 $\theta=90°$的点阵常数 a 基本相同,分别为 8.7042Å 和 8.7040Å. 对于不同吸收误差的试样,点阵常数测量的精确度可达五万分之一.

在现代的技术条件下,精密加工可以做到照相机基本上没有偏心误差,其他的误差来源也可以通过严格实验技术加以消除或减小. 德拜-谢乐照相法的主要误差则是试样的吸收. 因此这一外推法对点阵常数的精确测量是比较有用的.

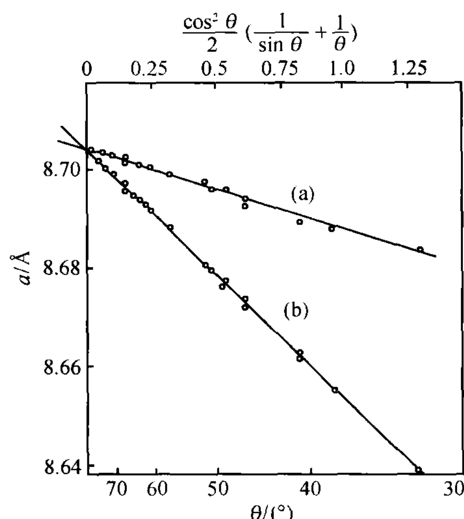


图 6.21 立方 γ 黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对$\frac{\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$的外推

(a) 小直径试样；(b) 大直径试样

4. *流移常数图解外推法* 当吸收误差接近于 0 时，$\Delta a/a$ 与 $\cos^2\theta$ 成比例，可用 $\cos^2\theta$ 作为外推函数. 或照相机的试样转轴与照相底片所在的圆柱体轴线完全重合，即当照相机的偏心误差接近 0 时，用$\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$作外推函数，都可得到比较准确的点阵常数. 陆学善[22]同时考虑了吸收误差和偏心误差，在用图解法测定德拜-谢乐照相中流移常数的同时，精确测定其点阵常数. 该作者认为，对于立方晶系，其准确度可达五十万分之一.

这一方法所依据的原理是假设入射 X 射线波长没有误差，点阵常数的误差是由于试样的偏心和吸收所产生的衍射角偏离引起的.

$$\Delta\theta = (D + E\Theta)\sin 2\theta \tag{6.116}$$

$$\Theta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -2(D + E\Theta)\cos^2\theta \tag{6.117a}$$

$$-\frac{\Delta a}{a\cos^2\theta} = 2D + 2E\Theta \tag{6.117b}$$

当用 $-\frac{\Delta a}{a\cos^2\theta}$量对 Θ 值标绘时，如果点阵常数 a 值是正确的，则应该得到一条

直线，这条直线在纵坐标轴上的截距是 $2D$，而它的斜率为 $2E$. 如果 a 值不正确，就得不到一条直线，因此 $-\frac{\Delta a}{a\cos^2\theta}$ 与 Θ 标绘的直线性在很大程度上与所取的 a 值的准确性有关，可以根据其直线性来判断 a 值的正确性.

a 的近似值 a_* 可以用 a 对 $\cos^2\theta$ 函数或 $\Theta\cos^2\theta$ 函数外推求得. a_* 值所构成的误差对于大多数低角度衍射线不灵敏，而对于高角度即 $\cos^2\theta$ 很小的衍射线则十分显著. 当 a_* 值不正确时，高角度实验点就系统地偏离，通过大多数低角度衍射线所连成的直线，就可以从高角度点的偏离度 $\left(\frac{\Delta a}{a_*\cos^2\theta}\right)$ 计算出真实的点阵常数 a 所应加的校正值 Δa. Δa 等于偏离度和 $a_*\cos^2\theta$ 的乘积，而真实的 $a=a_*+\Delta a$，这个过程可反复进行，直到获得在高角度衍射线没有偏离直线为止.

UO_2 是立方晶系，属 CaF_2 型结构. 表 6. 10 是用 Co$K\alpha$ 辐射收集的衍射实验数据和计算结果. I 为目测强度，$\sum h^2 = h^2 + k^2 + l^2$.

表 6. 10　测定 UO_2 点阵常数的原始数据

I	$\sum h^2$	$\sin^2\theta_{obs}$	a/Å	$\cos^2\theta$	$\Theta\cos^2\theta$
S	3	0. 08108	5. 4447	0. 919	3. 205
M^+	4	0. 10793	5. 4492	0. 892	2. 690
vS	8	0. 21525	5. 4569	0. 785	1. 659
M_1	11	0. 29523	5. 4597	0. 705	1. 262
vf_1	12	0. 32201	5. 4603	0. 678	1. 159
vf_t	16	0. 42890	5. 4631	0. 571	0. 836
W_1	19	0. 50905	5. 4645	0. 491	0. 653
W_2	19	0. 51124	5. 4647	0. 489	0. 649
vf_1	20	0. 53579	5. 4648	0. 464	0. 600
vf_2	20	0. 53811	5. 4649	0. 462	0. 595
f_1	24	0. 64260	5. 4663	0. 357	0. 415
f_2	24	0. 64533	5. 4666	0. 355	0. 411
M_1	27	0. 72264	5. 4674	0. 277	0. 300
M_2	27	0. 72577	5. 4674	0. 274	0. 295
f_1	32	0. 85598	5. 4689	0. 144	0. 139
f_2	32	0. 85967	5. 4690	0. 140	0. 135
vS_1	35	0. 93600	5. 4696	0. 064	0. 057
vS_2	35	0. 94002	5. 4697	0. 060	0. 054
vS_1	36	0. 96262	5. 4699	0. 037	0. 033
vS_2	36	0. 96683	5. 4699	0. 033	0. 029

注：表中，vS 为很强，S 为强，M 为中，W 为弱，f 为微，vf 为很微；强度下角标 1 和 2 分别为 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 的辐射.

无论用 a 对 $\cos^2\theta$ 外推或是对 $\Theta\cos^2\theta$ 外推，所得的 a_* 值均为 5. 4700Å.

$\frac{-\Delta a}{a_* \cos^2\theta}$对 Θ 标绘见图 6.22(a). 从图 6.22(a)可以看到,大多数的实验点位于一条直线上,但高角度点却落在这一直线下面,表明所取 a_* 值偏小. 如取 $a_* = 5.4703$Å,同样作 $-\Delta a/a_*\cos^2\theta$对 Θ 标绘,则也可得到一条直线,不过这时高角度点却高出于这条直线,如图 6.22(b)所示. 显示所假设的 a_* 值又偏大. 其偏离值 Δa 可以通过实验点偏离直线的距离进行计算,这样的过程可继续进行下去,直到所有的点,包括高角度点,全部分布在一条直线上为止. 当$a_* = 5.47018$Å时,

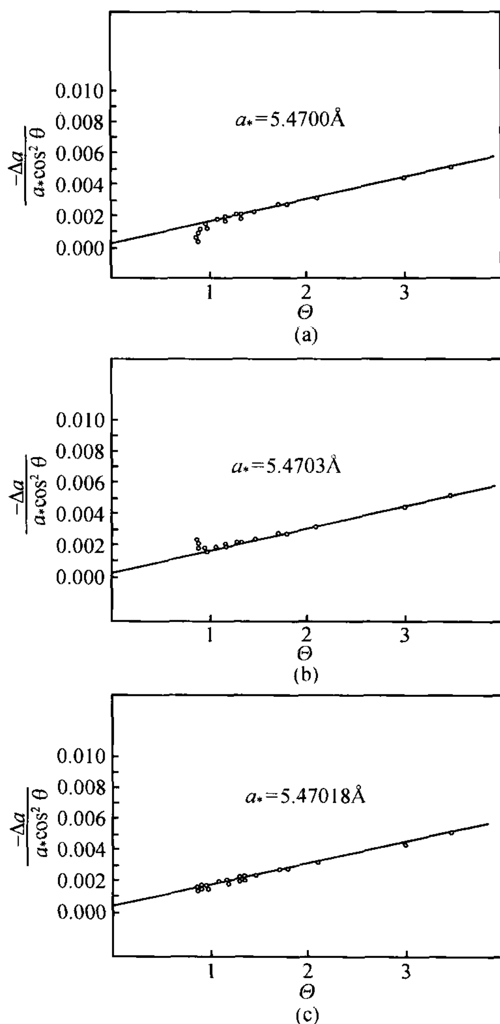


图 6.22 UO_2 的 $-\Delta a/a_* \cos^2\theta$ 对$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$标绘图

$-\Delta a/a_* \cos^2\theta$ 对 Θ 标绘全部实验点落在一条直线上,见图 6.22(c). 这条直线在纵坐标上的截距为 $2D$,其斜率为 $2E$. 在这个例子及其他一些例子中表明,当 a_* 的值如偏离真实值约 1/500 000,则高角度的实验点将不分布在直线上,因此估计用这个方法所能达到的准确度约为五十万分之一.

6.6.4　最小二乘方法

在 X 射线粉末衍射工作中,衍射线的数目远多于待测的常数(包括晶体的点阵常数,衍射角偏差 $\Delta\theta$ 表达式中所含有的常数……),因此可以用最小二乘方法求解晶体的点阵常数. 1935 年科恩[37] 首先开始用这个方法精确测定点阵常数. 假如系统误差主要是偏心误差及吸收误差,其他的系统误差可略而不计, 则

$$\Delta\sin^2\theta = 2\sin\theta\cos\theta\cdot\Delta\theta = \sin2\theta\cdot\Delta\theta \tag{6.118}$$

而 $\Delta\theta = (D + E\Theta)\sin2\theta$(式 6.116),所以

$$\Delta\sin^2\theta = D\sin^2 2\theta + E\Theta\sin^2 2\theta \tag{6.119}$$

$$\sin^2\theta_{obs} = \sin^2\theta_{calc} + \Delta\sin^2\theta$$

$$\sin^2\theta_{obs} = \sin^2\theta_{calc} + D\sin^2 2\theta + E\Theta\sin^2 2\theta \tag{6.120}$$

对于立方晶系

$$\sin^2\theta_{calc} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

令 $A = \dfrac{\lambda^2}{4a^2}$, $\alpha_i = (h^2 + k^2 + l^2)_i$,为了使正则方程式各系数大致在同一个数量级,强行规定

$$\delta_i = 10\sin^2 2\theta_i,\ \varepsilon_i = 10(\Theta\sin^2 2\theta)_i \tag{6.121}$$

从实验测得一系列衍射线的 $\sin^2\theta$ 观察值,就可得到一系列下列方程式:

$$\sin^2\theta_i = \alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E \tag{6.122}$$

根据最小二乘方法原理,系数 A,D,E 的最佳值是观察的偶然误差平方的总和 $\sum\limits_i V_i^2$ 为极小, 即

$$\sum_i V_i^2 = \sum_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i)^2 = \min \tag{6.123}$$

要满足此条件,必须 $\sum V_i^2$ 对 A,D,E 的一次微商等于 0,因此

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial A}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \alpha_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0\\
\frac{\partial}{\partial D}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \delta_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0\\
\frac{\partial}{\partial E}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \varepsilon_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0
\end{aligned}\right\} \tag{6.124a}$$

从式(6.124a)得到下列 3 个正则方程式,从而可求出 3 个未知数 A,D,E

$$\left.\begin{aligned}\sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i^2 + D\sum_i \alpha_i\delta_i + E\sum_i \alpha_i\varepsilon_i \\ \sum_i \delta_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i\delta_i + D\sum_i \delta_i^2 + E\sum_i \delta_i\varepsilon_i \\ \sum_i \varepsilon_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i\varepsilon_i + D\sum_i \delta_i\varepsilon_i + E\sum_i \varepsilon_i^2\end{aligned}\right\} \tag{6.124b}$$

科恩最小二乘方法比较适合应用于低对称性晶系,所要求解的常数比较多,或$\Delta\theta$表达式复杂,难以用图解外推法获得准确结果的情况. 同时科恩最小二乘方法便于编制计算程序,用电子计算机进行计算. 因此,科恩最小二乘方法在精确测定点阵常数方面得到了广泛应用. 其主要缺点是准确度不同的所有衍射线都同等对待,无法发现在指标化,测量或计算过程中出现的某些偶然的差错. 同时在科恩正规方程式中只考虑让有误差的$\sin^2\theta_i$观察值为最小,但实际上δ_i与ε_i也与衍射角测量的准确性有关,而科恩法未加以考虑. 因此,应用科恩最小二乘方法测定点阵常数时,最好事先把不可靠低质量的衍射线除去,而后再用正则方程式计算.

用照相法精确测量点阵常数采用外推法,还是科恩最小二乘方法,主要取决偶然误差的大小. 如果偶然误差小,所有实验点就会分布在一条直线上,很容易用外推法获得准确的结果. 因为当$\theta=90°$时,全部误差为0. 对于偶然误差比较大的情况,用科恩最小二乘方法比较好. 因为它可以消除偶然误差. 但是在大多数的情况下,两种方法所得点阵常数的精确度相近.

6.6.5 线对法[38~42]

以上所讨论的精确测定晶体点阵常数,都需要准确的衍射角θ的绝对值. 这一般要求精密的衍射仪或粉末照相设备,严格仔细地调节和校正,以及精确的衍射角零点位置.

线对法最早由波波维克(Popovic)[38]提出,利用所测定的一对一对衍射角之差δ,求解晶体的点阵常数,而无须准确知道零点位置. 线对既可以选用同一晶面不同波长或不同级的衍射,也可以选用不同晶面同一波长或不同波长的衍射. 如果两条衍射线的衍射角分别为θ_1和θ_2,它们所相应的晶面指数分别为$(h_1k_1l_1)$和$(h_2k_2l_2)$,所对应的辐射波长分别为λ_1和λ_2. 对于立方晶系可得

$$2a\sin\theta_1 = \lambda_1\sqrt{N_1} \tag{6.125}$$

$$2a\sin\theta_2 = \lambda_2\sqrt{N_2} \tag{6.126}$$

其中a为立方晶系晶体的点阵常数,$N_1=h_1^2+k_1^2+l_1^2$,$N_2=h_2^2+k_2^2+l_2^2$. 设$\delta=\theta_2-\theta_1$,则可得

$$a^2 = \frac{N_1\lambda_1^2 + N_2\lambda_2^2 - 2\lambda_1\lambda_2\sqrt{N_1N_2}\cos\delta}{4\sin^2\delta} \tag{6.127}$$

点阵常数测量的相对误差为

$$\frac{\Delta a}{a} = \left\{\frac{[K(1 + \cos^2\delta) - 2\cos\delta]}{[2\sin\delta(1 - K\cos\delta)]}\right\}\Delta\delta \qquad (6.128)$$

其中

$$K = \frac{2\lambda_1\lambda_2\sqrt{N_1N_2}}{N_1\lambda_1^2 + N_2\lambda_2^2} = \frac{2\sin\theta_1\sin\theta_2}{\sin^2\theta_1 + \sin^2\theta_2} \qquad (6.129)$$

化简后得

$$\frac{\Delta a}{a} = -\left[\frac{\cos\theta_1\cos\theta_2}{\sin\delta}\right]\Delta\delta \qquad (6.130)$$

式中 $\Delta\delta$ 为 δ 角的测量误差.

从式(6.130)可知,δ,θ_1,θ_2 愈大,则$\frac{\Delta a}{a}$越小. 与其他方法相似,应选取高角度的衍射线. 波波维克对 δ 的取值范围为 $15<\delta<20$.

当偏心误差和吸收误差比较大时,如用线对法精确测定点阵常数时亦应预先进行校正.

波波维克[38]用线对法测定了纯 Ge 的点阵常数,从 13 条 $\theta>50°$高角度衍射线组合的 δ 在 15°~20°之间 12 组线对的计算结果:$a=5.65664\pm0.00050$Å,相对误差 $\Delta a/a$ 约为 0.01%. 郭常霖[41]等用线对法测定了立方晶系 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 的点阵常数 $a=12.383\sim12.384$Å,测量误差 $\Delta\delta=\pm0.02°$. 用外推法和最小二乘法分别测得为 12.382Å 和 12.381Å,线对法测量结果偏高可能是由于吸收误差未校正所致.

测定非立方晶系晶体的点阵常数的线对法将在下一节中加以介绍.

6.6.6　非立方晶系晶体点阵常数的精确测定

以上所介绍的几种点阵常数的精确测定方法,主要是用于立方晶系. 对于非立方晶系的晶体,所要测定的点阵常数不止一个. 在单斜或三斜晶系中,除了晶胞边 a,b,c 外,还含有轴间的夹角 β 或 α,β,γ. 在一般的情况下,难以用粉末法精确测量单斜和三斜晶系物质的点阵常数. 这是因为点阵常数测定所需要的高角度衍射线,由于衍射花样的复杂性,而难以单一地标定高角度衍射线的面指数. 在这种情况下,只能应用系统误差比较大,面指数确定的低角度衍射线,因而点阵常数精确度较低. 郭常霖[43]提出叠代修正法,即先从低角度衍射线求得的粗略的点阵常数,而后用以标定较高角度的衍射线的面指数,一般情况下,$\Delta\theta$ 取 0.05°,修正点阵常数,逐渐扩大指标化正确的衍射角区域,不断重复修正点阵常数. 不断扩大指标化正确无误区的步骤,可以得到包括高角度范围衍射线的面指数,从而使点阵常数精确化. 对于较弱的弥散的或重叠的衍射线不易测准,一线邻近有一条或多条伴线时,指标化容易发生错误,都不应选作求解点阵常数的衍射线. 在低级晶系的晶体结构已知的情况下,可预先计算高角度衍射线的衍射强度,以使得高角度的衍射

线能够获得正确的指标化结果. 对于结构未知的晶体,如果能够得到单晶,则可通过单晶衍射,使粉末衍射高角度衍射线得到正确的指标化.

对于四方、六角晶系以及晶体结构不十分复杂的正交晶系,衍射线的面指数能够正确标定的晶体,同样可以用图解法、科恩最小二乘方法,流移常数法和线对法等求解精确的点阵常数.

1. 图解外推法精确测定四方或六角晶系的点阵常数

(1)如果在 $\theta=30°\sim90°$范围内能够观察到足够多的($hk0$)和($00l$)衍射线,则可以用前面对于立方晶系所用的外推函数,如 $\cos^2\theta$, $\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)\cos^2\theta$ 等,分别进行外推至 $\theta=90°$,以求得精确的点阵常数 a 与 c.

(2)如果在 $\theta=30°\sim90°$范围内可观察到一组($hk0$)的衍射线,但只观察到少量的可靠的($00l$)衍射线,则可先应用($hk0$)衍射线,选择适当的外推函数,用外推法先求得准确的 a 值,而后应用泰勒[44]外推法,即根据外推求点阵常数 a 的外推斜率,求得点阵常数 c 的斜率,并通过($00l$)实验点,外推求 c 值.

由于$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta, \Delta\theta=k\,f'(\theta)$,因此 $\frac{\Delta d}{d}=k\,f(\theta)$,其中 k 为常数, $f(\theta)=-\cot\theta f'(\theta)$, $f'(\theta)$为该照相条件下衍射角偏差的函数. 在同一张照片上,由于所产生的角偏差的函数关系应该完全相同,因此对于四方或六角晶系则有

$$\frac{\Delta a}{a}=k\,f(\theta),\ \frac{\Delta c}{c}=k\,f(\theta) \tag{6.131}$$

其斜率为

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta a)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=ka,\qquad \frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=kc \tag{6.132}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=\frac{c}{a}\left(\frac{\mathrm{d}(\Delta a)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}\right) \tag{6.133}$$

即求点阵常数 c 的外推斜率等于外推求 a 时直线的斜率乘以 c/a 的比值. 泰勒等利用这一方法测定了在400℃退火48h后淬火的Co的六角和立方结构的点阵常数. 在这种热处理实验情况下所得到的Co是立方结构和六角结构混杂在一起. 泰勒等以 $f(\theta)=\frac{\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$作为外推函数,先求得立方结构Co的 a_c 值和斜率,而后依据六角结构的(0004)衍射线所求得的 c'值和$(20\bar{2}0)$和$(10\bar{1}0)$所求得的 a'值,以及立方结构 a_c 值的外推斜率$\frac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$,并分别乘以 a'/a_c 和 c'/a_c,外推至 $\theta=90°$ 求六角结构Co的精确点阵常数 a_H 和 c_H,见图6.23所示. 求 a_H 和 c_H 所用的外推直线的斜率分别为$\frac{a'}{a_c}\cdot\frac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$和$\frac{c'}{a_c}\frac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$,所用的辐射为Fe$K\alpha$,求得了两种结构

Co 的点阵常数如下：

立方相：$a_c = 3.5442\text{Å}$

六角相：$a_H = 2.5074\text{Å}$，$c_H = 4.0699\text{Å}$，$c/a = 1.62316$.

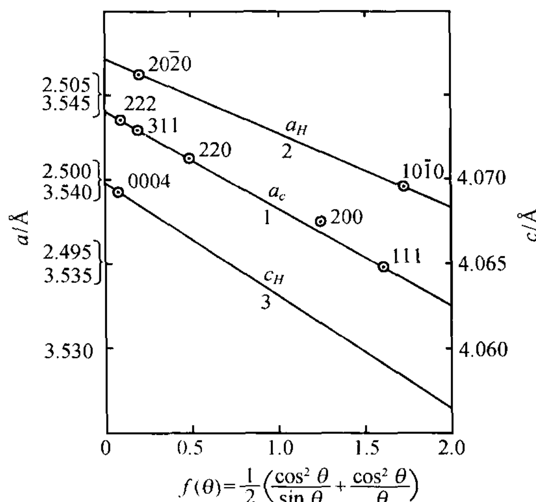


图 6.23　纯 Co 400℃淬炼试样点阵常数的精确测量

1. 立方相的外推曲线（左纵坐标下面一组标度值）；

2. 六角相（$hk0$）衍射的外推曲线（左纵坐标上面一组标度值）；

3. 六角相（$00l$）衍射的外推曲线（右边纵坐标的标度值）

（3）如果在 $\theta = 30° \sim 90°$范围内只能找到一组（$hk0$）的衍射线，则可先应用（$hk0$）衍射线，用外推法求得 a 值. 如果存在有若干（hkl）和（$hk0$）衍射线组，由于 $\sin^2\theta_{00l} = \sin^2\theta_{hkl} - \sin^2\theta_{hk0}$，因此，就可以求得一组相当于（$00l$）的衍射线，从而用外推法可求得 c 值. 如果也不存在着这样的衍射线组，则取 $l \gg h, k$ 的衍射线. 根据已求得的 a 值，求不同衍射角时的 c 值，对于四方晶系

$$c = \frac{\lambda a l}{\sqrt{4a^2\sin^2\theta - \lambda^2(h^2 + k^2)}} \tag{6.134}$$

对于六角晶系

$$c = \frac{\sqrt{3}\lambda a l}{2\sqrt{3a^2\sin^2\theta - \lambda^2(h^2 + hk + l^2)}} \tag{6.135}$$

而后再根据所求得的一组 c 值，选取合适的外推函数，外推至 $\theta = 90°$，求得精确的点阵常数 c 值.

2. *科恩最小二乘方法精确测定非等轴晶系的点阵常数法*　对于非等轴晶系，如中级晶系（四方、三角或六角晶系），则方程式（6.121）改写为

$$\sin^2\theta_i = \alpha_i A + \gamma_i C + \delta_i D + \varepsilon_i E \tag{6.136}$$

其中对于四方晶系：$A = \lambda^2/4a^2$，$C = \lambda^2/4c^2$，$\alpha_i = (h^2 + k^2)_i$，$\gamma_i = (l^2)_i$；对于六角晶系则：$A = \lambda^2/3a^2$，$C = \lambda^2/4c^2$，$\alpha_i = (h^2 + hk + k^2)_i$，$\gamma_i = (l^2)_i$. δ_i 和 ε_i 的规定见式(6.121).

其相应的四个正则方程式为

$$\left.\begin{aligned}
\sum_i \alpha_i \sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i^2 + C\sum_i \alpha_i\gamma_i + D\sum_i \alpha_i\delta_i + E\sum_i \alpha_i\varepsilon_i \\
\sum_i \gamma_i \sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\gamma_i + C\sum_i \gamma_i^2 + D\sum_i \gamma_i\delta_i + E\sum_i \gamma_i\varepsilon_i \\
\sum_i \delta_i \sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\delta_i + C\sum_i \gamma_i\delta_i + D\sum_i \delta_i^2 + E\sum_i \delta_i\varepsilon_i \\
\sum_i \varepsilon_i \sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\varepsilon_i + C\sum_i \gamma_i\varepsilon_i + D\sum_i \delta_i\varepsilon_i + E\sum_i \varepsilon_i^2
\end{aligned}\right\} \tag{6.137}$$

同样，对于正交晶系以及衍射线的面指数能够正确标定的单斜，三斜晶系，可以得到相类似的结果. 但是所要测定的参数数目和正则方程式的数目相应增加，其计算量也相应增加，可用计算机程序计算.

另外，也可以用内标法校正全部衍射线的衍射角，而后再用最小二乘方法或联立方程组法(参见本节第5点)求解最佳数值.

3. *从流移常数求精确点阵常数*

(1)按与立方晶系同样的方法(见6.6.3节的4)，对于四方和六角晶系，分别取($hk0$)和($00l$)，并在广泛的角度范围内用流移常数图解外推法求解精确的点阵常数 a 和 c.

(2)对于非立方晶系，如果已依据($hk0$)或($00l$)衍射线，用图解法准确测定了流移常数 D 和 E，以及其中的一个点阵常数，例如 a，由于流移常数 D 和 E 对于同一条件的照相是常数，就可依此修正其他衍射线的 $\sin^2\theta$ 的校正值 $\sin^2\theta_{cor}$ 为

$$\sin^2\theta_{cor} = \sin^2\theta_{obs} - D\sin^2 2\theta - E\Theta\sin 2\theta_{obs} \tag{6.138}$$

点阵常数 c 就可以由所有含有 l 的晶面的 $\sin^2\theta_{cor}$ 值求得.

对于四方晶系

$$\sin^2\theta_{cor} = \frac{(h^2 + k^2)\lambda^2}{4a^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} \tag{6.139}$$

对于六角晶系

$$\sin^2\theta_{cor} = \frac{(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} \tag{6.140}$$

精确的 c_0 值应该取这些 c 值的加权平均值

$$c_0 = \frac{\sum_i l_i c_i}{\sum_i l_i} \tag{6.141}$$

4. 非立方晶系的点阵常数线对法测定　郭常霖等[42]推导出了普遍适用于所有晶系的线对法方程,并给出计算机数据处理程序.

对于三斜晶系,令晶胞的点阵常数为 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$,其倒易点阵相应的晶胞参数为 $a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$. 设某一晶面 i 的米勒指数为 $(h_ik_il_i)$,布拉格衍射角为 θ_i,则

$$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + DU_i + EV_i + FW_i \tag{6.142}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}
A &= a^{*2} = \frac{1}{V_0^2}b^2c^2\sin^2\alpha \\
B &= b^{*2} = \frac{1}{V_0^2}a^2c^2\sin^2\beta \\
C &= c^{*2} = \frac{1}{V_0^2}a^2b^2\sin^2\gamma \\
D &= 2b^*c^*\cos\alpha^* = \frac{2}{V_0^2}a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\
E &= 2a^*c^*\cos\beta^* = \frac{2}{V_0^2}ab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) \\
F &= 2a^*b^*\cos\gamma^* = \frac{2}{V_0^2}abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)
\end{aligned}\right\} \tag{6.143a}$$

$$\left.\begin{aligned}
H_i &= \frac{1}{4}\lambda_i^2h_i^2, \quad K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2k_i^2, \quad L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2l_i^2 \\
U_i &= \frac{1}{4}\lambda_i^2k_il_i, \quad V_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2h_il_i, \quad W_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2h_ik_i
\end{aligned}\right\} \tag{6.143b}$$

式中 λ_i 是第 i 条衍射线衍射的 X 射线波长,V_0 为晶胞体积,即

$$V_0 = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2} \tag{6.144}$$

设有 i,j,m 三条线组成的两对线对,$\theta_m > \theta_j > \theta_i$,$\delta_{ij}$ 和 δ_{im} 相应为第 j,i 线和第 m,i 线之间的角度差. $\delta_{ij} = \theta_j - \theta_i$,$\delta_{im} = \theta_m - \theta_i$,则

$$\sin^2\delta_{ij} = \sin^2\theta_j + \sin^2\theta_i(1 - 2\cos^2\delta_{ij}) - 2\sin\delta_{ij}\cos\delta_{ij}\cos\theta_i\sin\theta_i \tag{6.145}$$

化简并将式(6.142)代入式(6.145)得

$$\tan\delta_{ij} = AP_{ij} + BQ_{ij} + CR_{ij} + DS_{ij} + ET_{ij} + FG_{ij} - \sin2\theta_i \tag{6.146}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}
P_{ij} &= \frac{2(H_j - H_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}} \\
Q_{ij} &= \frac{2(K_j - K_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}} \\
R_{ij} &= \frac{2(L_j - L_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}} \\
S_{ij} &= \frac{2(U_j - U_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}} \\
T_{ij} &= \frac{2(V_j - V_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}} \\
G_{ij} &= \frac{2(W_j - W_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}
\end{aligned}\right\} \tag{6.147}$$

同理可得

$$\tan\delta_{im} = AP_{im} + BQ_{im} + CR_{im} + DS_{im} + ET_{im} + FG_{im} - \sin2\theta_i \tag{6.148}$$

消去 $\sin2\theta_i$ 项,得

$$\begin{aligned}
\tan\delta_{im} - \tan\delta_{ij} = & A(P_{im} - P_{ij}) + B(Q_{im} - Q_{ij}) \\
& + C(R_{im} - R_{ij}) + D(S_{im} - S_{ij}) \\
& + E(T_{im} - T_{ij}) + F(G_{im} - G_{ij})
\end{aligned} \tag{6.149}$$

式(6.149)即为三斜晶系的线对组方程式. 从实验测得的衍射线角度差 δ,可以通过最小二乘方法或联立方程组法[43]求解线对法方程中的 A,B,C,D,E,F 的值. 它们与倒易点阵晶胞参数的关系为

$$a^* = \sqrt{A}, \quad b^* = \sqrt{B}, \quad c^* = \sqrt{C}$$

$$\cos\alpha^* = \frac{D}{2\sqrt{BC}}, \quad \cos\beta^* = \frac{E}{2\sqrt{AC}}, \quad \cos\gamma^* = \frac{F}{2\sqrt{AB}}$$

而后根据正点阵与倒易点阵间的关系式,即可求出晶胞的点阵常数.

$$\left.\begin{aligned}
a &= \frac{1}{V_0^*}\sqrt{BC - D^2/4} \\
b &= \frac{1}{V_0^*}\sqrt{AC - E^2/4} \\
c &= \frac{1}{V_0^*}\sqrt{AB - F^2/4} \\
\cos\alpha &= \frac{EF/4 - AD/2}{[(AC - E^2/4)(AB - F^2/4)]^{1/2}} \\
\cos\beta &= \frac{DF/4 - BE/2}{[(BC - D^2/4)(AB - F^2/4)]^{1/2}} \\
\cos\gamma &= \frac{DE/4 - CF/2}{[(BC - D^2/4)(AC - E^2/4)]^{1/2}}
\end{aligned}\right\} \tag{6.150}$$

式中 V_0^* 为倒易点阵晶胞体积

$$V_0^* = (ABC - AD^2/4 - BE^2/4 - CF^2/4 + DEF/4)^{1/2} \tag{6.151}$$

如果把其他晶系的有关参数代入三斜晶系的线对法方程式，可将线对法方程组简化，获得相应晶系的线对法方程组，从而可以求得其他晶系的点阵常数. 见表 6.11 所列.

表 6.11　单斜，正交，六角，四方等晶系的线对法方程

晶系	式(6.142)及线对法方程(6.149)	式(6.143a)	式(6.143b)	晶胞参数解
单斜	$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + EV_i$ 令 $Z_{ijm} = \tan\delta_{im} - \tan\delta_{ij}$ $P_{ijm} = P_{im} - P_{ij}, Q_{ijm} = Q_{im} - Q_{ij}$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + BQ_{ijm} + CR_{ijm} + ET_{ijn}$	$A = \frac{1}{a^2\sin^2\beta}$ $B = \frac{1}{b^2}$ $C = \frac{1}{c^2\sin^2\beta}$ $E = \frac{2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i^2$ $K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 k_i^2$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$ $V_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i l_i$	$a = \sqrt{\frac{4C}{4AC - E^2}}$ $b = \frac{1}{\sqrt{B}}$ $c = \sqrt{\frac{4A}{4AC - E^2}}$ $\beta = \cos^{-1}\frac{E}{2\sqrt{AC}}$
正交	$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + BQ_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{1}{a^2}$ $B = \frac{1}{b^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i^2$ $K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 k_i^2$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{1}{\sqrt{A}}$ $b = \frac{1}{\sqrt{B}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$
六角	$\sin^2\theta_i = AH_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{4}{3a^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{\lambda_i^2}{4}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2)$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{2}{\sqrt{3A}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$
四方	$\sin^2\theta_i = AH_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{1}{a^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2(h_i^2 + k_i^2)$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{1}{\sqrt{A}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$

非立方晶系各个点阵常数的相对误差可近似表示为

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\cos\theta_i\cos\theta_j}{\sin\delta_{ij}}\Delta\delta \tag{6.152}$$

$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$随 δ_{ij}、θ_i、θ_j 的减小而增大. 从式(6.152)可得

$$\tan\delta_{ij} = \frac{1 + \cos2\theta_i}{\sin2\theta_i - \frac{2}{\Delta\delta}\cdot\frac{\Delta\sigma}{\sigma}} \tag{6.153}$$

为避免可能引起过大误差的线对参与数据处理，可根据实际测定晶胞参数的要求和可能，确定误差值$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)$. 只选用 δ_{ij}和 δ_{im}均大于 δ_0 的线对组成方程组，求解

点阵常数

$$\delta_0 = \tan^{-1} \frac{1 + \cos 2\theta_i}{\sin 2\theta_i - \frac{2}{\Delta\delta}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)_0} \tag{6.154}$$

根据测定点阵常数精确度的要求,如有必要通过求出系统误差的流移常数,修正每一条衍射线的 θ 值后,再组成方程组,用最小二乘方法求解点阵常数. 图 6.24 是非立方晶系线对法计算机程序流程图[42].

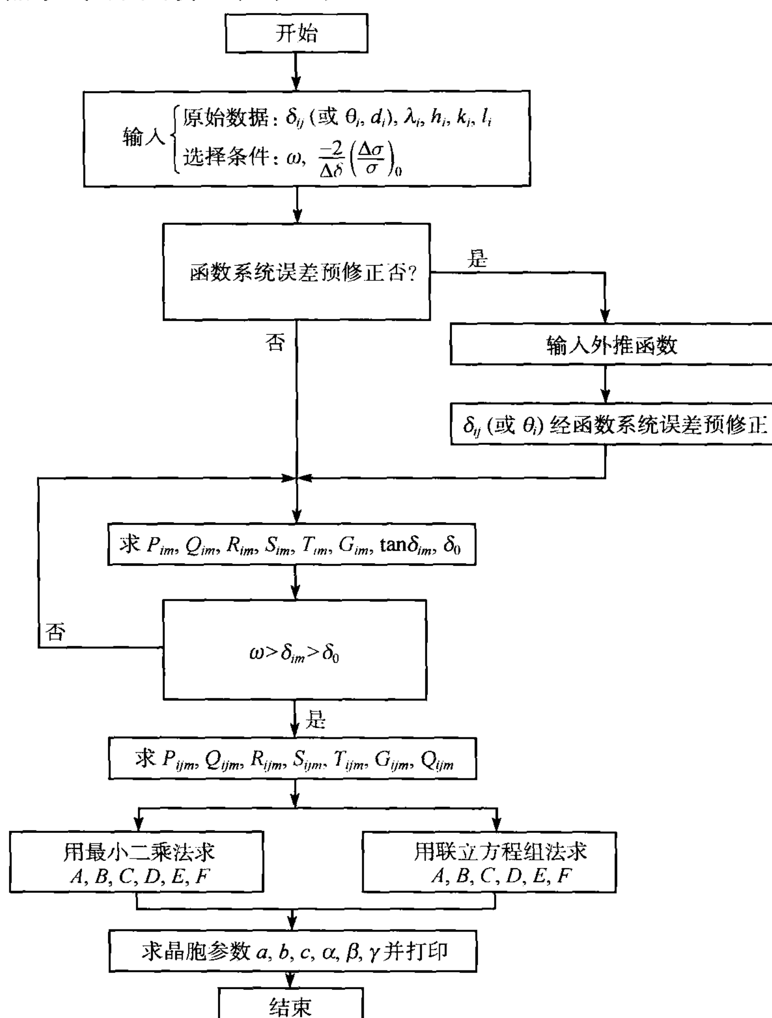


图 6.24　非立方晶系线对法计算机程序流程图[42]

线对法的优点在于无需确定准确零点位置. 这在用衍射仪测量点阵常数时,无

需精确调节零点,故实验技术和方法比较简单,但点阵常数测定的精确度不很高,相对误差约为 0.01%.

5. 求解低对称晶系点阵常数的联立方程组法[43]　对于低对称晶系(例如三斜晶系)点阵常数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 与衍射线的米勒指数 h,k,l 之间的关系是相互关联的. 一般情况下不能由一条衍射线单独确定某一个点阵常数. 除非对于正交晶系,从($h00$)求 a,从($0k0$)求 b,从($00l$)求 c. 对于单斜晶系,从($0k0$)求 b. 但这一类衍射线很少. 因此,对于低对称晶系必须根据若干条衍射线求解相应晶系的点阵常数.

为了减小偶然误差,必须利用尽可能多的衍射线数据,组合联立方程式组求解点阵常数. 对于三斜晶系,根据式(6.142)在晶面指数已知的情况下,利用 6 条衍射线组成六元联立方程组,求解 6 个点阵常数. 如果实验测得经可靠指标化后有 n 条衍射线,则对于三斜晶系,可组合 $N=C_n^6$ 个联立方程组. 对于单斜晶系,可组合 $N=C_n^4$ 个联立方程组. 对于正交晶系,可组合 $N=C_n^3$ 个联立方程组,求得相应的 N 组点阵参数.

对所求得的全部结果,用抛弃法处理数据求取平均值. 例如,有 N 个 a_j 平均值为 $\bar{a}_1$,将 $|a_j-\bar{a}_1|>p_1\bar{a}_1$ 的 a_j 抛弃,剩下的 N_2 个 a_j 的平均值为 $\bar{a}_2$,再将 $|a_j-\bar{a}_2|>p_2\bar{a}_2$ 的 a_j 抛弃,剩下的 N_3 个 a_j 的平均值 $\bar{a}_3$,继续抛弃……直至抛弃的 a_j 数占 N 的百分数 q 约为 10% 为止. 这里 $p_1,p_2,p_3,\cdots$ 为设定的偏差百分数,依次减小,例如 50%,20%,10%,5%,2%,1%,…. 对于正交晶系的 $PbBi_4Ti_4O_{15}$. 如误差 $\Delta\theta$ 分别为 0.025°和 0.005°时,所求点阵常数的误差约分别为千分之一和万分之二.

由于联立方程组法计算工作量很大,应使用电子计算机进行数据处理.

6.6.7　应用同步辐射源

利用同步辐射源的高强度和良好准直性的辐射,以及高精密加工的衍射仪,以 Si 为内标,测定了 W 在 298K 的点阵常数 $a=3.165269(19)$ Å,误差为 $3\times10^{-6}\sim6\times10^{-6}$[45].

试样用小于 5μm 粒度的 W 和 5~10μm 的标准 Si(SRM640b),按 W:Si=1:3 的比例均匀混合,W 与 Si 相邻的衍射线强度相近. 应用波长为 1Å 和 1.25Å 的辐射. 试样用少量火棉胶粘接,厚度为 1mm,对入射 X 射线完全吸收. 试样表面经仔细刮平,收集 2θ 为 $-60°\sim+100°$的衍射图谱,实验用高精密加工的衍射仪,2θ 的测量误差为 0.0001°. 取 Si 的点阵常数 $a=5.430825$Å,求得 W 的点阵常数 $a=3.165269(19)$Å,与国际晶体学会晶体仪器专业委员会[35] 1960 年建议的 W 的点阵常数 $a=3.16522(9)$Å 相一致.

参 考 文 献

[1] Иевиньш А Ф, Озел Я К. Прецизионное определение параметров ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига: Изд. АНЛССР, 1956
[2] Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958
[3] 许顺生. 金属X射线学. 上海:上海科学技术出版社,1962,第13章
[4] Хейкер Д М, Зевин Л С. Рентгеновская дифрактометрия. Москва: Физматгиз, 1963
[5] Barrett C S, Massalski T B. Structure of Metals. 3rd Ed., New York: McGraw-Hill, 1966, Chapter 7
[6] Финкель В А. Высокотемпературная рентгенография металлоь. Москва:Металлургия, 1968
[7] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 1974, Chapter 8
[8] 梁敬魁. 相图与相结构. 下册. 北京:科学出版社,1993
[9] Jenkins R, Snyder R L. Introduction to X-ray powder diffractometry. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996
[10] Newnham R E. 卢绍芳等译. 结构与性能关系. 北京:科学出版社,1983
[11] Winkler H G F. 邹克忠译. 晶体结构和晶体性质. 北京:科学出版社,1960
[12] Бокий Г Б. Кристаллохимия. Москва: МГУ, 1960
[13] Weast R C (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 62 Ed. Florida: CRC Press Inc., 1982
[14] Gray D E. American Institute of Physics Handbook. 3rd Ed., NewYork: McGraw-Hill, 1972
[15] Bradley A J, Lu S S (陆学善). J. Inst. Met., 1937(**60**): 319
[16] 梁敬魁. 物理, 1981(**10**):295
[17] Taylor A. X-ray Metallography. New York: John Wiley & Sons, 1961
[18] 陆学善,梁敬魁,张道范. 物理学报, 1980(**29**): 557
[19] Ladell J et al.. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 449
[20] Platbrood G. J. Appl. Cryst., 1983(**16**): 24
[21] Dong C et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**): 168
[22] 陆学善. 物理学报, 1980(**29**): 273
[23] Beu K E, Scott D L. Acta Cryst., 1962(**15**): 1301
[24] Buerger M J. X-ray Crystallography. New York: John Willey & Sons, 1942, 402 ~ 407
[25] Bradley A J, Jay A H. Proc. Phys. Soc. (London), 1932(**44**): 563
[26] Warren B E. J. Appl. Phys., 1945(**16**): 614
[27] Taylor A, Sinclair H. Proc. Phys. Soc. (London), 1945(**57**): 108, 126
[28] Tempest P A. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 238

[29] Dong C et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**): 850

[30] Wilson A J C. Proc. Phys. Soc. (London). 1961(**78**): 249; Mathematical Theory of X-ray powder. Eindhoven: Philips Tech Library, 1963

[31] Блохин М А. Физика Рентгеновских Лучей. 2Изл., Москва: ГИТТЛ, 1957

[32] Stranmanis M E, Ievins A. Die Prazisionskestimmung von Gitterkonstanten nach der Asymmetrischen Methode. Berlin: Springer, 1940

[33] Stranmanis M E. J. Appl. Phys., 1949(**20**): 726

[34] 车广灿,梁敬魁. 物理, 1982(**11**): 299

[35] Parrish W. Acta Cryst., 1960(**13**): 838

[36] Nelson J B, Riley D P. Proc. Phys. Soc. (London), 1945(**57**): 160

[37] Cohen M U. Rev. Sci. Instrum., 1935(**6**): 68; 1936(**7**): 155

[38] Popovic S. J. Appl. Cryst., 1971(**4**): 240; 1973(**6**): 122

[39] Halliwell M A G. J. Appl. Cryst., 1972(**5**): 240

[40] Popovic S. Phys. Stat. Sol. (a), 1976(**34**): K91

[41] 郭常霖,马利泰. 物理, 1981(**10**): 683

[42] 郭常霖,马利泰. 科学通报, 1980(**25**): 862;1982(**27**): 467

[43] 郭常霖,黄月鸿. 物理学报, 1981(**30**): 124;1982(**31**): 972

[44] Taylor A, Floyd R W. Acta Cryst., 1950(**3**): 285

[45] Hart M et al.. Appl. Cryst., 1990(**23**): 286; Mater. Res. Symp. Proc., 1989(**143**): 185

第七章　X 射线粉末衍射法测定新相的晶体结构

§7.1　晶体结构粉末法测定的重要性和可能性

物质宏观的物理和化学性质与其组成物质的组分和微观晶体结构密切相关，物质的晶体结构指的是组成物质的组分(原子、离子、分子、……)在三维空间的排列. 由于物质的宏观物理性质在很大程度上取决于其微观结构，对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，对研究物质结构与性能关系规律和探讨不同相形成规律具有重要意义，为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础. 物质晶体结构的研究一直是凝聚态物理、物理化学和材料科学的重要组成部分.

在通常情况下，晶体结构主要是用 X 射线单晶结构分析方法测定. 然而由于晶体的不完整性，例如孪生、缺陷等的存在，有时难以获得合乎单晶结构分析所需要的尺寸和质量的单晶体. 另一方面生长完整、理想的合乎单晶结构分析要求的晶体，也是一种很费时间和精力的工作. 同时在发现新材料和在新材料的研究过程中，以及通常使用的固体材料亦多属于多晶状态. 为加速研究工作的进展，以及对复合材料和纳米材料等的结构研究，都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构. 因此 X 射线粉末衍射法在表征物质的晶体结构，提供结构信息方面具有极其重要的意义和实际应用的价值[1~3].

粉末衍射法是将倒易空间三维衍射数据压缩重叠为一维衍射花样，使得从粉末衍射得到的数据丢失了大量三维结构信息. 一个中等复杂程度的化合物，例如单胞体积为 1000Å^3 左右，对于单晶则大约可收集到 3000 ~ 5000 个可观察的衍射强度数据，而对于多晶衍射法，通常只能记录到 100 ~ 200 条衍射线. 粉末衍射法晶体结构分析的主要困难在于衍射线的重叠，特别是低对称性、大单胞体积、高角度的衍射线，使得精确确定每一衍射线的强度和位置发生困难. 粉末衍射线的重叠主要来自两方面：(1) 晶体结构本身的对称性，相同晶面间距 d 值的重叠，例如立方晶系的(300)与(221)；(410)与(322)；(411)与(330)；(500)与(430)；(510)与(431)；(511)与(333)；(520)与(432)……等重叠，四方晶系的(50l)与(43l)；(71l)与(55l)……衍射线的重叠. (2) 大量晶面间距相近，晶体不完整引起衍射线宽化和仪器设备分辨率不够所引起的重叠.

衍射线的重叠在早期困扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用，近代由

于实验设备条件的改善、大功率 X 射线源和高分辨 X 射线衍射仪的问世、平行光源、同步辐射源和中子衍射的应用，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，对于非等轴晶体可利用热膨胀系数各向异性效应，通过不同温度使重叠峰分离；以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善；近代物理分析方法的应用，例如选区电子衍射确定晶胞对称性和大小、电子探针分析该物相化学组分、红外（IR）和拉曼（Raman）光谱提供结构中有关基团的信息、穆斯堡尔（Mössbauer）谱提供 Fe 类原子所处位置的对称性和氧化态，二次谐波和压电效应判断晶体是否具有对称中心等. 现代技术的发展使得用粉末衍射法测定比较复杂的新相的晶体结构成为可能. 例如目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射和中子衍射相结合的方法收集粉末衍射数据，用从头计算法测定单胞体积为 2500 $Å^3$，200 个原子参数的化合物的晶体结构.

多晶衍射晶体结构测定通常遵循如下步骤：新相衍射线的确定，衍射图谱的指标化（见第五章），点阵常数的精确测定（见第六章），单胞的原子数、理想分子式和空间群的确定，等效点系组合和原子参数的测定、里特沃尔德（Rietveld）全谱拟合修正晶体结构和可信度因子的计算（第九章），重要原子间距和键角的计算（§2.8），对于离子晶体键价理论评估结构的合理性，绘制晶体结构图和重要的原子配位基团，以及讨论新相结构与物性和其他晶体结构的关系等.

§7.2　新相晶体结构测定的基础

7.2.1　未知晶体结构的新相所具有的衍射线的确定

这一步骤是非常重要的，它是以后结构分析的基础. 由于有些新相存在的成分或温度范围很窄，或不符合理想化学配比，或形成温度很低，不易合成，获得单一新相的 X 射线粉末衍射照片有困难，或者所得的照片不能完全肯定所有的衍射线（包括最微弱的衍射线）是否都属于新相. 因此最可靠的方法是从相图的研究来确定，即使得不到单相的衍射图谱，也可以正确地、唯一地确定新相所具有的衍射线. 在新相存在区域的周围配制若干与新相相关的两相区试样，从这些照片中可以扣除不属于新相的衍射线（一般是弱线，它相应于周围相关相的强线），唯一地确定新相所应有的衍射线. 例如 $LaGa_6$ 所具有的衍射线，就是用这种方法确定的[4]，由于 $LaGa_6$ 是由包晶反应形成，包晶反应温度为 700℃，虽然经长时间热处理，仍难以合成单相试样，$LaGa_6$ 的衍射线只能靠扣除与它相关的 $LaGa_2$ 和 Ga 的衍射线后获得，从而成功地测定了 $LaGa_6$ 的晶体结构.

但是有时由于种种原因，无法确定新相所具有的衍射线. 对于这种情况，通常在开始时可不把微弱的衍射线包括在内，而后再从结构的测定过程中加以补充

确定.

7.2.2 每单胞化合式单位数目的确定

根据指标化的结果,取衍射强度大的,测量精确,属单一面指数,特别是高角度的衍射线,按第六章精确测定点阵常数所述的方法,测定新相的点阵常数. 并根据实验测得的新相密度ρ(g/cm^3)、化学成分和晶体点阵常数,确定每单胞所含的化合式单位Z

$$Z=\frac{N_0\rho V}{M}=\frac{\rho V}{1.66M} \tag{7.1}$$

式中V是单胞体积,以 Å^3 表示;M为新相化合式分子量,N_0为阿伏伽德罗常数,$N_0=6.022045\times10^{23}$/mol. 从而可确定每晶胞中所含有的各种原子的数目.

7.2.3 空间群的确定

由于晶体存在微观对称元素(包括螺旋轴及滑移面)和带心点阵,它表现为某一种类型X射线衍射线的系统消光. 因此,可以根据衍射线的消光规律来判定该晶体所属的点阵类型和可能的空间群. 在230种空间群中,只有简单对称元素并且以初基单胞为基础的37种空间群,可以出现全部谱线类型. 剩下的193种空间群均有一种或多种系统消光. 根据表1.15所列的120个X射线衍射群的消光规律,将指标化结果,特别是低角度的衍射线的出现规律,与X射线群的消光表相比较,就可以确定该晶体属于哪一个X射线群. 除个别的X射线群只包括一个空间群外,大部分的X射线群都包括有两个以上的空间群.

表7.1是晶体的某些物理性能与点群的关系. 表7.1中相同的数字标志着其物理性能属于同一类型,如光折射、热导率、热膨胀、压缩率这一栏,在32个晶体学点群中有五种类型,在表7.1中用1,2,3,4,5表示. 同样在其他物理性能的栏目中,相同的数字表示同一类型的某一物理性能,旋光性有9种类型,压电性有16种类型,而铁电性和热电性只有3种类型,倍频效应只有"有(+)无(-)"的区别. 在32种点群中只有15种点群具有旋光性,它们不具有对称中心. 具有铁电性和热电性的晶体只出现在含有极性轴的10种点群. 其中铁电性晶体的自发极化有两个或多个可能的取向,在电场作用下,其取向可以改变. 压电性只出现在除了$O-432$点群外的无对称中心的20种点群. 倍频效应只在除了$O-432$,D_6-622和D_4-422点群外的18种无对称中心的点群中出现. 因此借助某些物理性能的测量结果来判定晶体所属的点群和是否具有对称中心,进一步减少了晶体可能所属的空间群. 经晶体的物理性能判别后,如果仍有可能属于两种以上空间群的话,晶体结构所属的空间群的最后确定有待于全部原子位置确定之后.

表 7.1　晶体的某些物理性能与点群的关系

晶系	点群				光折射,热导率,热膨胀,压缩率	旋光性	铁电性热电性	压电性	倍频效应
	序号	熊夫利符号*	国际符号	劳厄群					
三斜	1	$\underline{C_1}$	1	$\bar{1}$	1	1	1	1	+
	2	$\boxed{C_i}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	–	–	–	–
单斜	3	$\underline{C_2}$	2	$2/m$	2	2	2	2	+
	4	$\underline{C_s}$	m	$2/m$	2	3	3	3	+
	5	$\boxed{C_{2h}}$	$2/m$	$2/m$	2	–	–	–	–
正交	6	D_2	222	mmm	3	4	–	4	+
	7	$\underline{C_{2v}}$	$mm2$	mmm	3	5	2	5	+
	8	$\boxed{D_{2h}}$	mmm	mmm	3	–	–	–	–
四方	9	$\underline{C_4}$	4	$4/m$	4	6	2	6	+
	10	S_4	$\bar{4}$	$4/m$	4	7	–	7	+
	11	$\boxed{C_{4h}}$	$4/m$	$4/m$	4	–	–	–	–
	12	D_4	422	$4/mmm$	4	6	–	8	–
	13	$\underline{C_{4v}}$	$4mm$	$4/mmm$	4	–	2	9	+
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$4/mmm$	4	8	–	10	+
	15	$\boxed{D_{4h}}$	$4/mmm$	$4/mmm$	4	–	–	–	–
三角	16	$\underline{C_3}$	3	$\bar{3}$	4	6	2	11	+
	17	$\boxed{C_{3i}}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	4	–	–	–	–
	18	D_3	32	$\bar{3}m$	4	6	–	12	+
	19	$\underline{C_{3v}}$	$3m$	$\bar{3}m$	4	–	2	13	+
	20	$\boxed{D_{3d}}$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	4	–	–	–	–
六角	21	$\underline{C_6}$	6	$6/m$	4	6	2	6	+
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$6/m$	4	–	–	14	+
	23	$\boxed{C_{6h}}$	$6/m$	$6/m$	4	–	–	–	–
	24	D_6	622	$6/mmm$	4	6	–	8	–
	25	$\underline{C_{6v}}$	$6mm$	$6/mmm$	4	–	2	9	+
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$6/mmm$	4	–	–	15	+
	27	$\boxed{D_{6h}}$	$6/mmm$	$6/mmm$	4	–	–	–	–
立方	28	T	23	$m\bar{3}$	5	9	–	16	+
	29	$\boxed{T_h}$	$m3$	$m\bar{3}$	5	–	–	–	–
	30	O	432	$m\bar{3}m$	5	9	–	–	–
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	5	–	–	16	+
	32	$\boxed{O_h}$	$m3m$	$m\bar{3}m$	5	–	–	–	–

* 在熊夫利符号下划横线____为极性点群(10)个，带方框□者为有对称中心的点群(11)个. 其余为非极性和非对称中心的点群(11)个.

如果得到两种以上的空间群，在尝试计算工作中使用电子计算机程序，例如

LAZY 强度计算程序. 同时低对称性空间群可以包括高对称的空间群时,则可以选用对称性最低的空间群进行尝试计算. 因为低对称性的空间群多是由于增加了某些原子的参数,使得高对称空间群某些对称元素消失. 当原子位置确定后,再进行判断是否可以增加某些对称元素,最后确定待测晶体真正所属的空间群. 如果可能的几种空间群不能相互包括时,则应根据实际研究对象加以考虑. 例如金属合金的结构,通常可认为刚球排列,一般说来具有较高的对称性,可以从高对称性的空间群着手尝试.

7.2.4 理想化合式的确定

根据单胞所含有的各种原子数目和晶体所属空间群的各个等效点系的等效点数,可以初步考虑各种原子可能占据的等效点系. 在理想情况下,应选择等效点数与单胞中原子数目相同的等效点系,一种原子可以占据两种以上的等效点系. 除无序固溶体外,同一不带原子参数的等效点系不能被两种原子所占据.

在实际晶体中有时化合物存在的实际成分范围并不包括理想化合式,特别是在金属合金中可遇到. 如 Mn - Ga 二元系[5]中的 ε 相,γ 相和 φ 相,根据所属空间群和等效点数,其理想化学配比成分应分别相应为 Mn_3Ga, MnGa 和 $MnGa_4$,但它们的均匀范围分别含 Ga 量为 27 ~ 30at% (理想成分为 25at% Ga), 37 ~ 45at% (理想成分为 50at% Ga) 和 77at% 附近 (理想成分为 80at% Ga),均不包括理想化学式成分. Ni - Ga 二元系中新型 γ 黄铜结构,其理想化合式为 $NiGa_4$[6],为了满足 γ 相对每单胞价电子数的要求,其单相成分为 21.2at% Ni (理想成分为 20at% Ni). Al - Cu二元系中的 θ 相[7],以及 Al - Cr 系统中的 β 相[8],其存在的成分范围,均不包括相应的理想化合式 $CuAl_2$ 和 Cr_2Al. 实际成分偏离理想化合式的原因,利普森 (Lipson) 和威尔森 (Wilson)[9] 用一般热力学原理加以解释. 假设 α 相的自由能随成分的变化关系曲线的最小值,虽然在理想化学配比成分处,但与其邻近的 β 相和 γ 相的自由能曲线分别低于和高于 α 相的最低值,如图 7.1 所示. 在这种情况下,

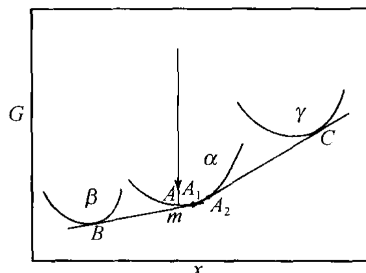


图 7.1 α,β,γ 的相对自由能 G 随成分 x 的变化

β 相和 α 相公切线交于 α 相的 A_1 点,γ 相和 α 相公切线交于 α 相的 A_2 点,它们位于 α 相最小值 A 点的右边. 在这种情况下,α 相的成分边界在 A_1 和 A_2 之间,不包括 α 相理想成分自由能的最小值 A 点

当绘制自由能的公切线时即可发现,成分为理想化合式(简单化学配比)α 相的自由能 A 高于相当于同一成分 $\alpha+\beta$ 两相的自由能联线上的 m 点. 根据稳定相自由能最低的原理,成分为理想化学配比的 α 相应分解为成分为 B 的 β 相和成分为 A_1 的 α 的混合物. A_1 偏离了 α 相的理想化学配比. 同理,与 γ 相相平衡的 α 相的成分为 A_2,α 相单相区的成分范围在 A_1 和 A_2 之间. 因此,α 相的理想化学配比成分 A 并不包括在 α 单相区内. 应该指出,这种情况仅发生在相邻的 β 相和 γ 相的自由能曲线的最小值,一个大于 α 相的最小值,另一个小于 α 相的最小值的体系. 如果 β 相和 γ 相的自由能都高于或都低于 α 相时,则 α 相的稳定化学成分应是理想化合式,即各元素之间存在简单的整数比. 对于理想化合式不在单相均匀区内的晶体,其理想化合式只能通过所属空间群的等效点系的等效点数目来确定.

§7.3 晶体结构测定的经验方法

7.3.1 同构型法

在无机化合物和金属间化合物中存在有许多化学组分不同,但具有相同结构的化合物,即具有同构型结构,例如存在众多的不同组分的 ABO_3 钙钛矿型化合物. 在新材料探索研究过程中,可能会发现结构未知的新化合物. 对于新化合物结构的测定,首先应检查其是否与某一已知结构的化合物属同构型. 当未知结构化合物的理想化合式、点阵常数和空间群被确定之后,可根据每单胞中所含的不同原子的数目,这些元素在周期表中的位置,以及物理、化学性能,估计化学键的性质、键长、键角等. 在无机化合物晶体结构数据库(inorganic crystal structure database, ICSD)[10],或结构报告(structural reports)[11]和有关晶体衍射数据汇编[12,13]等资料中,查找化合式和点阵常数相似,空间群相同的物质,尔后对两者的衍射图谱进行比较. 如果找到衍射图谱相似,晶体结构已知的同构型化合物,则十分容易确定结构未知的新相的原子分布和粗略位置,并通过里特沃尔德(Rietveld)全谱拟合修正晶体结构. 实际上有许多新相的晶体结构是用这种方法测定的.

从水溶液中生长出来的单晶体,例如 $Li_2K(IO_3)_3$,虽然从其外形看十分完整,但均系孪生[14]. 用这种晶体进行单晶结构分析,经多次实验,无法解出$Li_2K(IO_3)_3$ 的晶体结构. $Li_2Rb(IO_3)_3$ 的晶体结构已用单晶结构分析法测定[15],属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,$Z=4$,点阵常数为 $a=11.129$Å,$b=11.121$Å,$c=8.333$Å,$\beta=111.64°$. $Li_2K(IO_3)_3$ 的粉末衍射数据经指标化,其可能的空间群之一为 $P2_1/c$,晶体的点阵常数 $a=11.198$Å,$b=11.046$Å,$c=8.254$Å,$\beta=111.53°$,与 $Li_2Rb(IO_3)_3$ 相近. 随后将 $Li_2K(IO_3)_3$ 与 $Li_2Rb(IO_3)_3$ 的粉末衍射图谱进行比较,确定两者属于同构型结构,成功地解出了由于晶体孪生无法用单晶进行结构分析方法测定的

$Li_2K(IO_3)_3$ 和 $Li_2(NH_4)(IO_3)_3$ 的晶体结构[16].

$Cr_2(MoO_4)_3$ 与 $Fe_2(MoO_4)_3$, Ba_2ReO_5 与 Cs_2DyCl_5 均为同构型结构. $Cr_2(MoO_4)_3$ 的晶体结构[17]和 Ba_2ReO_5 晶体结构[18]等也是通过同构型法测定的.

对于新相晶体结构的测定,首先应考虑同构型法,它可以避免许多不必要的工作,而收到事半功倍之效.

7.3.2 傅里叶(Fourier)差值法

对于中等复杂的晶体结构,在大多数情况下,由于衍射谱线的重叠,难以确定重叠峰的每一个晶面(hkl)的衍射强度的观察值. 但如果结构中的大部分原子的位置已被确定,经里特沃尔德全谱拟合法修正后,根据实验衍射图谱强度的观察值和计算强度的差值,进行差值傅里叶合成. 差值傅里叶合成法是采用已知结构部分计算得的相角,以及观察的结构振幅实验值 $|F_0|$ 和计算振幅 $|F_c|$ 的差值为模所进行的模的傅里叶合成. 由于取差值,计算与观察的结构振幅的傅里叶合成的级数断尾效应趋于相互抵消. 因此差值傅里叶合成可发现失落的剩余原子. 它广泛应用于测定大量母结构已知的衍生化合物晶体结构,沸石笼状物中吸附分子的位置,以及复杂氧化物中轻原子的位置等的测定.

例如,大多数沸石骨架的原子位置已被测定和修正,因此可以根据实验观察到的衍射强度和沸石骨架原子的计算强度,用差值傅里叶合成法成功地测定了沸石笼中所吸附分子的占位[19,20]. 钾镓沸石催化剂($K_{10.3}Ga_{10.3}Si_{25.7}O_{72}$, KGaL)与钾铝沸石(KAlL)属同构型结构,用中子粉末衍射方法收集了氘化吡啶 KGaL 的 20°到 120°的衍射线强度,以 KAlL 的晶体结构作为模型,修正了 KGaL 骨架的晶体结构,用差值傅里叶合成法测定了氘化吡啶(C_5H_5N)在 KGaL 晶体笼中的位置,如图 7.2 所示[19].

参考文献[21]中用中子时间飞行高分辨粉末衍射仪收集了 $DTaWO_6$ 在 20K 和 300K,面间距 d 为 0.52 ~ 2.42Å 范围的中子衍射图谱. 经指标化属立方晶系,根据消光规律,空间群为 $Fd3m$,点阵常数 a 分别为 10.4269Å(20K)和 10.4281Å(300K). 每单胞含 8 个化合式单位. 分子式为 $A_2B_2X_7$,空间群为 $Fd3m$ 的立方焦绿石型结构,可看成由 B_2X_6 共顶八面体骨架部分和位于由骨架 B_2X_6 组成的结构通道中的 A_2X 二部分所组成. 图 7.3 是焦绿石型 B_2X_6 共顶八面体骨架沿[110]方向投影图示. 在 $DTaWO_6$ 结构中,如 Ta 与 W 无序分布,则 $(Ta,W)_2O_6$ 可视为焦绿石型 B_2X_6 共顶八面体骨架基团,经里特沃尔德法修正获得了 $DTaWO_6$ 的骨架结构,通过差值傅里叶合成,经修正后 D 占据通道 48(f)等效点系,占有率为 1/6, D 与近邻 O 的间距为 1.024Å, D-D 最近邻的距离为 2.653Å, D 在管道中为平行[110]方向的螺旋线.

差值傅里叶法虽然不适用求解全新的未知结构化合物的晶体结构. 但当化合物中的重原子位置用其他方法被确定后,仍可用差值傅里叶法测定剩余的原子

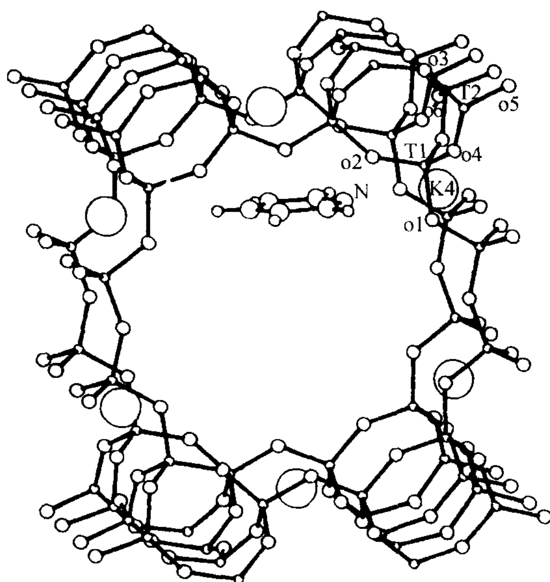


图 7.2　单个吡啶(C_5H_5N)分子在沿 z 轴投影的 KGaL 沸石通道中的位置

T_1, T_2 为无序的 Ga/Si 离子

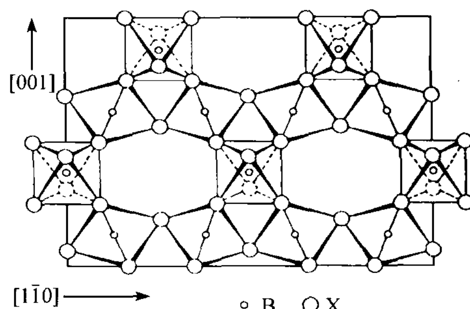


图 7.3　焦绿石型结构中 B_2X_6 共顶八面体骨架沿[110]投影示意图

(包括轻原子)位置. 例如 $Nd(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ 晶体结构[22]和 $KCaPO_4 \cdot H_2O$ 晶体结构[23]的测定. $Nd(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ 的 X 射线粉末衍射数据经指标化属单斜晶系, 点阵常数 $a = 20.994(4)$ Å, $b = 3.875(2)$ Å, $c = 6.282(2)$ Å, $\beta = 113.73(3)°$, 面指数(hkl), 只出现 $h + k = 2n$ 的衍射线, 假设空间群为 $C2/m$, 每单胞的化合式单位为 4. Nd 的位置根据 70 条被单一指标化的衍射线, 用帕特森(Patterson)函数法测定, 剩余的 OH^-, NO_3^- 离子和 H_2O 分子的位置根据 212 条衍射线, 用差值傅里叶法测定, 经里特沃尔德法修正后, 剩差因子 R_F 为 0.07, R_B 为 0.11, R_{WP} 为 0.19. $KCaPO_4 \cdot H_2O$ 的 X 射线粉末衍射图谱经指标化后属单斜晶系, 面指数(hkl), 只出现 $h + k = 2n$ 的衍射线, 假设空间群为 $C2/m$, 点阵常数 $a = 7.5834(9)$ Å, $b =$

8.1568(11)Å,$c=7.6541(8)$Å,$\beta=102.975(9)°$,每单胞含 4 个化合式单位. 根据 92 条被单一指标化的衍射线的积分强度,用帕特森重原子法测得 K,Ca,P 的原子位置,用差值傅里叶法,根据 222 条衍射线,测定剩余的氧离子和 H_2O 分子的位置,经里特沃尔德法修正后,剩差因子 $R_F=4.6\%$,$R_B=5.4\%$,$R_{WP}=13.7\%$,$KCaPO_4\cdot H_2O$晶体结构的透视图见 7.4.

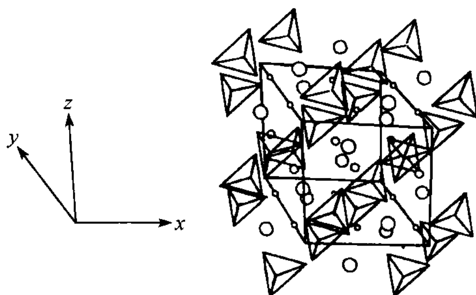


图 7.4 $KCaPO_4\cdot H_2O$ 晶体结构透视图[23]

图中只画出 PO_4 四面体. CaO_8 和 KO_8 被省略,

小圆圈为 Ca,中圈为 K,大圈为 H_2O

7.3.3 尝试法

尝试法是假设一个结构模型,使计算的衍射强度与实验观察的结果相符合,尝试法测定晶体结构十分费时,甚至有时徒劳无功. 但在早期,对于具有新的结构类型化合物晶体结构的测定,它仍是经常被采用的一种方法. 合理结构模型的提出,需要较多的结构化学,配位化学,固体物理等知识. 对于有经验的结构分析工作者,在晶体所属的空间群和每单胞所含的原子数被确定之后,一般可根据衍射线强度分布的特点、附加消光规律、原子半径、点阵常数、各组分之间的化学键性质、可能形成的键角和键长、配位多面体等有关因素进行综合考虑,排除不合适的等效点系组合,确定可能的等效点系组合,并确定原子参数.

1. 根据衍射强度分布规律,寻找等效点系的组合

衍射线的强度是反映各种原子在晶胞中的排列,它是测定晶体结构的依据. 根据衍射强度分布的基本规律,抓住特点,可以有效地推论原子所占据的等效点系和等效点系的组合.

每一个空间群都包括有若干种等效点系,有的等效点系是一般位置,具有参数,原子可以多次占据具有不同原子参数的同一等效点系,因此在考虑晶体结构时等效点系的组合是很复杂的. 对于未知结构的晶体,不同原子占据空间群的哪些等效点,这对粉末衍射法测定晶体结构没有固定的步骤可遵循,一般用尝试法. 但是分析已知结构的测定过程,仍有一些方法可供确定等效点系组合和假设结构模型时参考.

（1）晶体结构是由某一种基本单胞所导生出来的超结构或畸变型结构

导生结构的强衍射线与由其导出的基本单胞相似，所不同的仅仅是由于原子或分子移动，晶胞畸变，对称性降低，衍射线发生劈裂，或是不同原子排列的有序化，出现微弱的超结构衍射线．所以，这类结构可以从基本单胞的结构推导出等效点系的组合和原子位置．

（i）由于原子或空位有序形成金属间化合物的结构

例一　$(Ni,Co)_3Al_4$ 晶体结构的测定[24]．$(Ni,Co)_3Al_4$ 是 Al-Ni-Co 三元系中的一个三元化合物，其粉末衍射数据和指标化结果见表 7.2．从表 7.2 可见，所出现的衍射线都符合 $h^2+k^2+l^2=2n$ 这个条件，可以确定晶体属体心立方结构，点阵常数 $a=11.3962$Å．强度较大的衍射线包括四条强度最大的衍射线的面指数均为 4 的倍数．如果把面指数(hkl)被 4 整除后的面指数($h_0k_0l_0$)为基本单胞的面指数，则面指数符合 $h_0^2+k_0^2+l_0^2=2n$ 这个条件的衍射线为最强线，此外还存在 $h_0^2+k_0^2+l_0^2=2n+1$ 衍射强度稍弱的线．这显然相当于 CsCl 型结构的衍射规律，因此可以假设 $(Ni,Co)_3Al_4$ 的晶体结构是从 CsCl 型结构的基本单胞导生出来的超结构．基本单胞的点阵常数 $a_0=a/4\approx2.849$Å，这与常见的 CsCl 型结构的点阵常数相近．由此可见，$(Ni,Co)_3Al_4$ 的晶体结构是由 $4\times4\times4$ 个 CsCl 型的基本单胞所组成．$(Ni,Co)_3Al_4$ 的密度为 $5.06g/cm^3$，$Z=16$，每单胞含 64 个 Al 和 48 个(Ni,Co)，Ni 与 Co 无序分布，以及 16 个空位．衍射线出现的规律为

$h\,0\,0\quad h=4n,$

$h\,h\,0\quad h=4n,$

$h\,k\,0\quad h=4n, k=4n,$

$h\,h\,h\quad h=4n,$

$h\,h\,l\quad h=2n+1, l=4n+2, 2h+l=4n,$

　　　或 $h=4n, l=4n,$

$h\,k\,l\quad h=2n+1, k=2n+1, l=4n+2.$

符合这种指数出现规律的空间群有三种：$T_d^6-I\bar{4}3d$，O^8-I4_132 和 $O_h^{10}-Ia3d$．16 个空位如果属于同一个等效点系，而上述三种空间群中含有等效点数为 16 的等效点系的空间群只有 $O_h^{10}-Ia3d$；可以作为 64 个基本单胞 CsCl 型小立方体角位置的只有16(a)+48(f)，可作为体心位置的只有 16(b)+48(g)．因此只有两种分布方式，一种是 Al 原子占据小立方体的角位置，(Ni,Co)无序分布在 48(g)位置，16(b)空缺．另一种 Al 原子占据小立方体的心位置，(Ni,Co)无序分布在 48(f)，16(a)为空缺．经尝试计算，第一种分布方案是正确的，即 64Al 占据 16(a)+48(f)，48(Ni,Co)无序占据 48(g)，16(b)为空位．图 7.5 表示在理想情况下，$z=1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ 四个平面上结构单位心位置的分布情况，空圈代表空位，实圈代表Ni/Co原子占据的位置．表 7.2 列出了 $x_f=0.010$ 和 $x_g=0.369$ 时的衍射强度的计算值，计算强度小于 0.2% 未列入．

表 7.2　$(Ni,Co)_3Al_4$ 的粉末衍射数据(CoKα 辐射)

强度	hkl	$h^2+k^2+l^2$	$h_0k_0l_0$	$h_0^2+k_0^2+l_0^2$	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å	I_{calc}
M^+	211	6			4.660	4.652	49.82
$M^{4)}$	321	14			3.047	3.046	38.86
M^-	400	16	100	1	2.850	2.849	17.42
$Vf^{7)}$	332	22			2.410	2.430	2.02
M^+	521	30			2.081	2.081	41.42
$VVS^{1)}$	440	32	110	2	2.015	2.015	338.71
M	611,532	38			1.8493	1.8487	27.20
Vf	631	46			1.6802	1.6803	1.63
W^-	444	48	111	3	1.6443	1.6449	4.08
W^+	721,633,552	54			1.5506	1.5508	14.46
W	732,651	62			1.4472	1.4473	7.41
$S^{3)}$	800	64	200	4	1.4245	1.4245	84.77
$W^{5)}$	653	70			1.3619	1.3621	14.16
W^-	752	78			1.2903	1.2904	5.90
W^-	840	80	210	5	1.2740	1.2741	5.71
M	921,761,655	86			1.2288	1.2289	28.00
W	932,763	94			1.1754	1.1754	13.43
$VS^{2)}$	844	96	211	6	1.1631	1.1631	254.14
M	10.31,952,765	110			1.0866	1.0866	34.54
M	10.33,961	118			1.0491	1.0491	24.95
M	11.21,10.51,963	126			1.0153	1.0153	31.69
S	880	128	220	8	1.0073	1.0073	158.86
W	{11.32,10.53, 972,776	134			0.9844	0.9845	10.15
W^+	965	142			0.9564	0.9563	19.51
W^+	12.00,884	144	300,221	9	0.9497	0.9497	12.64
$f^{6)}$	11.52,10.71,10.55	150			0.9305	0.9305	12.20

1) VVS 为极强;2) VS 为非常强;3) S 为强;4) M 为中;5) W 为弱;6) f 为微;7) Vf 为甚微.

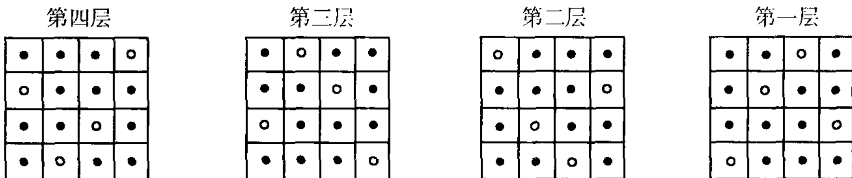


图 7.5　$(Ni,Co)_3Al_4$ 结构单位心位置在各层平面上的分布,空圈为空位,实圈为(Ni/Co)

例二　$NiGa_4$ 的晶体结构是一种由空位控制的新型 γ 黄铜相[6],全部粉末衍射线可用立方晶系指标化,所出现的衍射线均符合 $h+k+l=2n$ 这一条件,不存在任何其他消光规律. 可认为 $NiGa_4$ 的结构属于体心立方点阵,可能的空间群有:T^3-I23, T^5-I2_13, T_h^5-Im3, $T_d^3-I\bar{4}3m$, O^5-I432, O_h^9-Im3m, 点阵常数 $a=$

8.4295Å. 根据衍射线强度分布的特点,分析与 γ 相的异同,$h^2+k^2+l^2=18,36,54,72,90,108$ 等衍射线的强度都较强,即在 $x=1/3$ 附近平面原子数目较多,因此可以推论 $NiGa_4$ 是由 3×3×3 个 CsCl 型基本单胞所组成($a_0=a/3=2.81$Å). 根据密度和化学成分测定值确定,在理想情况下每单胞应含有 40 个原子(8Ni + 32Ga). 在可能的六种空间群中,由于排除了 6(b)等效点系(等效点数为 6)被利用的可能性,因此等效点系可能的组合方式有四种:

(1)8+8+8+8+8

(2)8+8+24

(3)8+8+12+12

(4)8+16+16

从六种可能空间群的等效点系的原子位置可知,所有可能的等效点系的组合见表 7.3.

表 7.3　$NiGa_4$ 可能占据等效点系的组合

空间群 / 原子	T^3-$I23$	T^5-$I2_13$	T_d^3-$I\bar{4}3m$	T_h^5-$Im3$	O^5-$I432$	O_h^9-$Im3m$
8Ni	8(c)	8(a)	8(c)	8(c)	8(c)	8(c)
32Ga	8(c)+8(c)+8(c)+8(c)	8(a)+8(a)+8(a)+8(a)	8(c)+8(c)+8(c)+8(c)	16(f)+16(f)	16(f)+16(f)	16(f)+16(f)
	8(c)+12(d)+12(e)	8(a)+12(b)+12(b)	8(c)+12(d)+12(e)			
	8(c)+12(d)+12(d)	8(a)+24(c)	8(c)+12(e)+12(e)			
	8(c)+12(e)+12(e)		8(c)+24(f)			
	8(c)+24(f)		8(c)+24(g)			

从表 7.3 和各等效点系的原子位置来看,对于 $NiGa_4$ 的晶体结构可将六种可能的空间群分为两类. 第一类包括 $Im3$,$Im3m$,$I432$ 三个空间群,8Ni 占据的 8(c)等效点系的原子坐标为$\left(0\,0\,0;\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)+\left(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\right)$没有可变参数,而 32Ga 占据 16(f)+16(f). 根据衍射线出现的特点,晶胞应该是由 γ 黄铜畸变而来. 显然,第一类等效点系的组合与这一结构模型相矛盾. 因此,可以排除这种组合方式.

第二类包括 $I23$,$I2_13$,$I\bar{4}3m$ 三种空间群,它们的特点是:8Ni 与 32Ga 原子所占据的等效点系都有可变的原子位置参数.

比较 $I23$ 和 $I\bar{4}3m$ 两种空间群等效点系的原子位置后,可以发现 $I23$ 空间群

的 $I2(d)$ 等效点系与 $I\bar{4}3m$ 的12(e)相同,同时,$I23$ 空间群的24(f)等效点系的原子位置参数(x,y,z),当 $x=y$ 时,它与 $I\bar{4}3m$ 中的24(g)等效点系原子参数(x,y,z)等同. $I23$ 空间群的12(e)等效点系的原子参数$\left(x,\frac{1}{2},0\right)$,当 $x=1/4$ 时,它等同于 $I\bar{4}3m$ 空间群的12(d)等效点系$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{2},0\right)$. 而 $I\bar{4}3m$ 的24(f)等效点系有一半与 $I23$ 的12(e)相同,因此,用变换原子参数尝试确定晶体结构时,$I23$ 空间群基本上概括了 $I\bar{4}3m$ 空间群,即当原子参数取特殊值时,它就转化为 $I\bar{4}3m$ 空间群.

考虑到 $NiGa_4$ 的晶体结构与 γ 黄铜结构的相似性,$I2_13$ 空间群的等效点系的任何一种组合与 γ 黄铜结构的差异都很大,可以排除 $I2_13$ 空间群.

用空间群 $I23$,经衍射强度的尝试计算,8Ni 占据8(c)$(x=0.3345)$,32Ga 分别占据8(c)$(x=0.1668)$,12(d)$(x=0.3524)$和12(e)$(x=0.2518)$. 计算与观察的衍射强度符合,在理想情况下,晶胞中存在12个空位,分布于基本体心立方体的心位置. 图7.6是 $NiGa_4$ 晶体结构透视图.

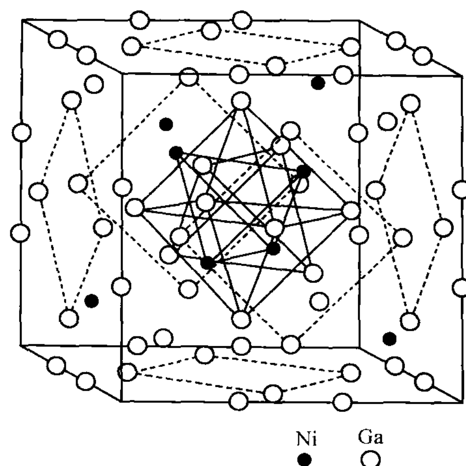


图7.6　$NiGa_4$ 晶体结构透视图

对于 $NiGa_4$ 晶体结构的理想成分,每个晶胞含有40个原子,与典型的 γ 黄铜[25](空间群为 $I\bar{4}3m$,每单胞有52个原子)结构相比,既有相似之处,又有差异. 图7.7示出的是这两种结构在垂直于 x 轴不同截面上的原子分布的比较,x 分别接近于$0,\frac{1}{6},\frac{1}{4},\frac{1}{3},\frac{1}{2},\frac{2}{3},\frac{3}{4},\frac{5}{6}$. 这两种结构都是由 $3\times3\times3=27$ 个基本立方体所构成,基本立方体的边长相近. 体心立方晶胞的顶角和体心位置都没有被原子所占据. 在 $NiGa_4$ 结构中的40个原子,其中有28个原子的位置与 γ 黄铜结构基本相同,但在 $x\sim1/6,1/2,5/6$ 的平面内存在着12个空位,即图7.7中的 $B_1,B_2,\cdots,$

B_{12}位置. 它们相当于基本立方体的体心位置,相当于 γ 黄铜 24(g)等效点系的一半空着,这就使 γ 黄铜结构中占据 24(g)等效点系的另一半处于基本立方体的角位置上的原子产生位移. 在 $x=0$ 平面内,4 个原子由在 γ 黄铜结构中的 A_1—A_4 位置移动到在 $NiGa_4$ 结构中的 A'_1—A'_4 位置. 在 $x\sim 1/3, 2/3$ 平面上的 8 个原子移动出该平面,其中 4 个原子移动到 $x\approx\frac{1}{2}$平面内,而另外 4 个原子分别移动到 $x\sim 1/4$ 与 3/4 的平面,从而破坏了 γ 黄铜的 $I\bar{4}3m$ 的对称性,使 $NiGa_4$ 晶体转变成空间群为 $I23$,在理想情况下具有 12 个空位的一种新型的 γ 黄铜畸变结构.

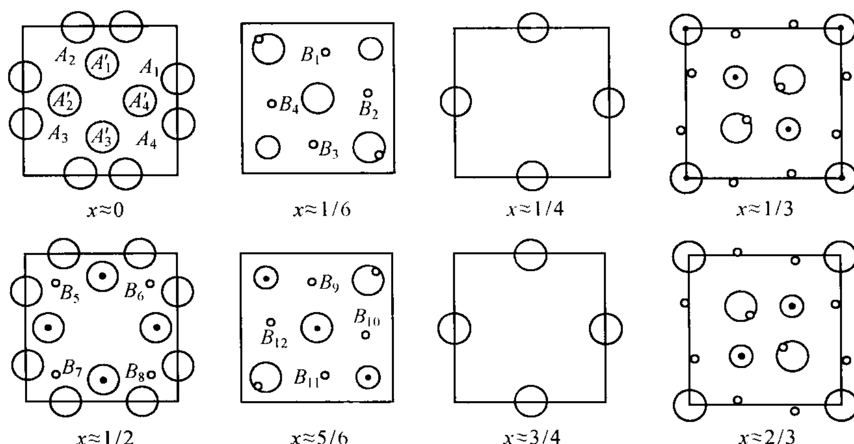


图 7.7　$NiGa_4$(大 ◯ Ga,中○Ni)和 γ 黄铜 Cu_5Zn_8(小○Cu ●Zn)

两种晶体结构垂直于 x 轴不同截面原子分布的比较

(ii) 由基本单胞衍生的无机化合物的晶体结构

在无机化合物中同样也存在着一类由基本单胞堆垛或/和畸变而形成的结构,它们或是由于原子或结构空位分布有序,或是由于原子位移偏离理想位置和晶胞畸变而形成的新结构.

例一　在 $Y_2O_3-BaO-CuO$ 体系中高临界转变温度($T_c>90K$)的超导相 $YBa_2Cu_3O_{9-x}$($x=2\sim2.5$),它就是以钙钛矿 ABO_3 型为基本单胞堆垛起来而形成的结构. 图 7.8 是 $YBa_2Cu_3O_7$ 的粉末衍射图谱[26]指标化结果属正交晶系,$a=3.823$Å,$b=3.887$Å,$c=11.680$Å. 没有系统消光,可能的空间群有 $Pmmm$, $Pmm2$ 和 $P222$ 三种. 从图 7.8 可见,如果把劈裂为双线的一对线看成是一条衍射线,则其结构的边长约为 3.88Å 的钙钛矿结构. 每条衍射强度较强的衍射线劈裂为分布均匀的两条衍射线,可以设想它是由于钙钛矿型结构发生畸变,其边长不完全相等所致. 第一条很弱衍射线 $d_1\approx11.68$Å,它约为基本单胞边长的三倍,因此进而可以认为 $YBa_2Cu_3O_7$ 的晶体结构是沿 z 轴由三个 $ABO_{3-\delta}$钙钛矿型为基本单

胞堆垛而成，同时相当于 ABO_3 钙钛矿型结构中的 A 原子（2Ba + Y）分布有序和/或 2Ba 原子沿 z 轴偏离理想位置，以及占据 B 位置的三个 Cu 原子中的两个也可能发生沿 z 轴的位移，从而产生除基本衍射线外能被指标化的微弱衍射线. 如果 $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ 中含有 7 个氧离子，则结构存在两个氧空位. 根据衍射强度分布的特点和该晶体所属空间群的等效点系，可以推导得 $YBa_2Cu_3O_7$ 粗略的晶体结构. 至于 2Ba，2Cu 和 6O 的原子参数以及空位的分布等，则有待中子衍射和精确的 X 射线衍射强度确定.

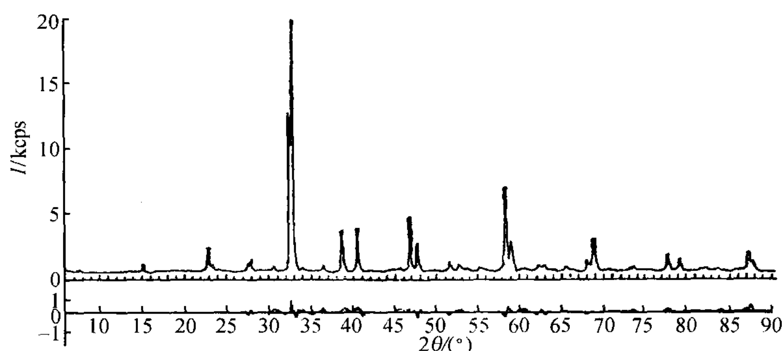


图 7.8　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ X 射线粉末衍射图谱，下部为结构拟合偏差曲线

例二　从 α-$LiIO_3$ 结构衍生出一系列结构，图 7.9 是一系列碘酸盐的吉尼尔 - 德沃尔夫衍射照片的示意图. 由于阳离子的性质（电价、极化能力，离子半径等）和空位分布不同等原因，而形成一系列相座图案相似的畸变型结构. 其晶体结构所属的空间群和点阵常数见表 7.4.

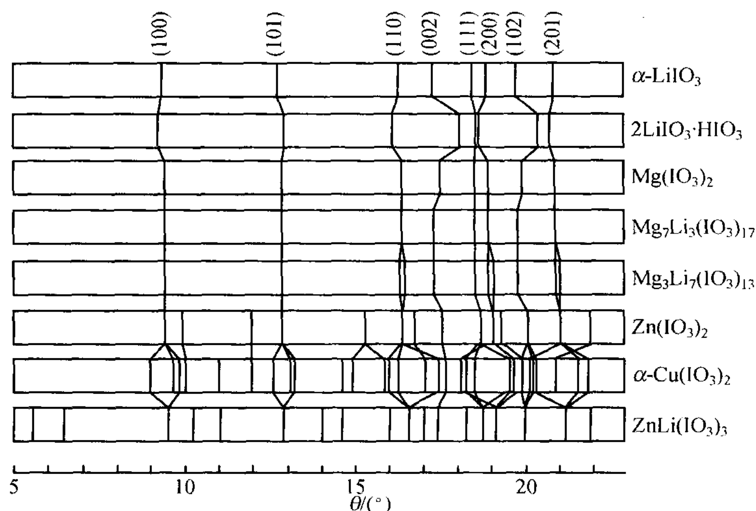


图 7.9　α-$LiIO_3$ 衍生结构的吉尼尔 - 德沃尔夫衍射照片示意图

表 7.4　相座图案与 α-$LiIO_3$ 相似的碘酸盐的晶体结构

化合物	空间群	点阵常数	参考文献
α-$LiIO_3$	$P6_3$	$a=5.481$Å, $c=5.171$Å	[27,28]
$2LiIO_3\cdot HIO_3$	$P6_3$	$a=5.555$Å, $c=4.953$Å	[29]
$Mg(IO_3)_2$	$P6_3$	$a=5.478$Å, $c=5.128$Å	[30]
$Mg_7Li_3(IO_3)_{17}$ ($Mg(IO_3)_2$ 基固溶体)	$P6_3$ 沿 z 轴畸变	$a=5.476$Å, $c=5.167$Å	[31]
$Mg_3Li_7(IO_3)_{13}$ ($LiIO_3$ 基固溶体)	$P112_1$	$a=b=5.476$Å, $c=5.169$Å, $\gamma=120°22'$	[31]
$Zn(IO_3)_2$	$P112_1$	$a=5.469$Å, $b=2a=10.938$Å, $c=5.1158$Å, $\gamma=120°$	[32]
α-$Cu(IO_3)_2$	$P112_1$	$a=5.569$Å, $b=9.270$Å, $c=5.111$Å, $\gamma=95.82°$	[33]

$2LiIO_3\cdot HIO_3$ 是 $LiIO_3$-HIO_3 体系中的一个独立二元化合物，它与 α-$LiIO_3$ 虽属同构型结构，但当晶格中(1/3) Li^+ 离子被 H^+ 离子替代时，由于 H^+ 离子的作用，IO_3^- 基团沿 x-y 平面展大，沿 z 轴方向的分量缩短，导致了点阵常数 a 增大，c 缩小，由于结构的这一特点，它与 α-$LiIO_3$ 虽属同构型，但相互溶解度很小.

$Mg(IO_3)_2$ 与 α-$LiIO_3$ 相比，所不同的是 Mg^{2+} 离子只占据 $P6_3$ 空间群 2(a) 等效位置的一半，另一半为空位，结构空位的分布基本上是无序的，引起了点阵常数 c 的缩小. 当 $LiIO_3$ 溶入，形成以 $Mg(IO_3)_2$ 为基的固溶体时，结构空位、Mg^{2+}、Li^+ 离子在晶格中不均匀分布和局部富集，IO_3^- 基团沿 z 轴不均匀地偏离，使点阵常数 c 产生差别. 因此在吉尼尔－德沃尔夫 X 射线粉末衍射照片上，面指数 $l>h,k$ 的衍射线宽而弥散. 有时由于空位等的有规则密集，(002)衍射线劈裂为两条. $LiIO_3$ 继续增加，空位富集现象渐趋消失，Mg^{2+}，Li^+，结构空位的分布渐趋均匀. 成分为 $MgLi(IO_3)_3$ 的缓冷固溶体，具有与 α-$LiIO_3$ 同构型结构，空间群为 $P6_3$，结构畸变消失. 当 $LiIO_3$ 含量继续增加，当含 10～40mol% $Mg(IO_3)_2$的 $LiIO_3$ 基固溶体时，则 IO_3^- 基团沿 x-y 平面发生移动，偏离 6_3 对称轴，晶体沿x-y平面发生畸变，$\gamma\neq120°$. 空间群转变为 $P112_1$，属单斜晶系.

$Zn(IO_3)_2$ 的相座图案与 α-$LiIO_3$ 相似，由于 Zn^{2+} 和空位在晶体中的有序分布，引起 IO_3^- 基团在 x-y 平面偏离 6_3 轴的对称位置，基本单胞中两个 IO_3^- 基团偏离的方向和程度不相同，因此使得 $Zn(IO_3)_2$ 的单胞加大一倍，$b=2a$，出现超结构衍射线，晶体空间群从 $P6_3$ 降到 $P112_1$. 为符合该空间群等效点系位置的要求，单胞的原点沿 y 轴平移(1/4)b.

仔细分析 α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构，可以看出 IO_3^- 基团在晶格中的位置与 α-$LiIO_3$ 相似. 只是由于 $a\neq b$，同时也不成为整数倍，且 $\gamma\neq120°$. 因此，在粉末衍

射照片上多出现一系列衍射线,但衍射线之间仍存在有对应关系.

因此,未知相的衍射线如果能够找到它与某一基本结构的对应关系,则不难确定其等效点系的组合和原子在空间初略的分布. 而一系列碘酸盐的晶体结构就是根据 α-$LiIO_3$ 的结构推导出来的.

(2)根据等效点系的附加消光规律和衍射强度特征,确定等效点系的组合.

例一 Mn_3Ga 晶体,Fe$K\alpha$ 辐射所得到粉末衍射数据见表 7.5.

表 7.5 Mn_3Ga 的粉末衍射数据[34]

hkl	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å
101	5.3	5.5	3.181	3.188
110	2.4	2.0	2.703	2.703
200	21.5	25.8	2.341	2.341
002	33.3	26.9	2.176	2.177
201	100	100	2.061	2.062
202	21.5	13.3	1.594	1.594
220	19.4	16.1	1.3509	1.3516
203	36.0	20.6	1.2336	1.2335
400	3.8	3.3	1.1703	1.1705
222	36.0	26.9	1.1486	1.1483
401	23.1	20.4	1.1306	1.1304
004	12.1	5.1	1.0881	1.0884
321	2.7	2.2	1.0432	1.0429
402	11.0	9.4	1.0308	1.0309
114	2.7	1.2	1.0097	1.0097
204	20.2	16.6	0.9868	0.9870

经指标化,确定晶体属六角晶系,点阵常数 $a=5.4065$Å,$c=4.3537$Å. 从表 7.5 中可以看到,指数为(hhl)的晶面,在粉末照相上只观察到 $l=2n$ 的衍射线. 根据这一消光规律,最可能的空间群应属于 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$,$C_{6v}^4-P6_3mc$,$D_{3h}^4-P\bar{6}2c$ 这三种空间群之一. 合金的密度为 7.10g/cm³,因此根据已知的点阵常数和实测密度可计算出每单胞内所含的原子数为 8. 考虑到可能的空间群和化学成分,这个相的理想化合式应该是 Mn_3Ga,也就是说,每个单胞含有 6 个 Mn 原子和两个 Ga 原子.

在上述三种可能的空间群中,D_{6h}^4 的对称性最高,C_{6v}^4 与 D_{3h}^4 空间群原子排列的可能组合与 D_{6h}^4 相同,只不过分别增加了 y 与 z 的参数. 为讨论方便,以 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ 空间群作为分析等效点系组合的例子.

根据单胞中 Mn 与 Ga 的原子数目,显然只有等效点数目在 6 以下的6(h),6(g),4(e),2(d),2(c),2(b),2(a)7 个等效点系可被应用,因此 Mn_3Ga 结构只可能有下列 21 种等效位置的组合方式:

(1)6(g) +2(a)
(2)6(g) +2(b)
(3)6(g) +2(c)
(4)6(g) +2(d)
(5)6(h) +2(a)
(6)6(h) +2(b)
(7)6(h) +2(c)
(8)6(h) +2(d)
(9)4(e) +2(a) +2(b)
(10)4(e) +2(a) +2(c)
(11)4(e) +2(a) +2(d)
(12)4(e) +2(b) +2(c)
(13)4(e) +2(b) +2(d)
(14)4(e) +2(c) +2(d)
(15)4(f) +2(a) +2(b)
(16)4(f) +2(a) +2(c)
(17)4(f) +2(a) +2(d)
(18)4(f) +2(b) +2(c)
(19)4(f) +2(b) +2(d)
(20)4(f) +2(c) +2(d)
(21)2(a) +2(b) +2(c) +2(d)

首先,考虑到6(g),4(e),2(a)与2(b)这四组等效点群有附加消光规律,凡是(*hkl*)的衍射线,*l* 必须为偶数. 而实际上,Mn_3Ga 的(*hkl*)衍射线并不存在这一消光规律. 因此,上述等效位置组合的中(1),(2),(9)是绝对不可能的.

其次,注意到衍射强度最大的是指数为(201)与(203)的衍射线,而这些衍射线并不符合上述(*hkl*)衍射线的 *l* 为偶数的附加消光规律. 可以设想:单胞中至少要有6个原子对(201)与(203)衍射线有贡献,才能导致它们的衍射线强度最大. 这样实际上就否定了上述组合中(3),(4),(10),(11),(12),(13),(14),(15)及(21)这些等效位置组合的可能性.

从原子的大小因素来考虑,单胞在六次轴方向的长度 $c \sim 4.35$Å,而每个原子的半径的平均值$\bar{r} \sim 1.35$Å,充分考虑了形成金属间化合物时,所可能引起的原子间距缩小,可以肯定地说,在 *z* 轴方向最多只可能排列两层原子,而且两个原子不可能处在和 *z* 轴平行的同一直线上. 因此,显然4(f)不可能与2(c)或2(d)组合,也就是说,上述等效位置组合中(16),(17),(18),(19)及(20)都是不可能的.

综上所述,只有(5),(6),(7)和(8)这四种等效位置的组合是可能的,但(7)

和(8)实际上只要变换坐标即可重合,因此剩下来的问题只须讨论6(h) +2(a),6(h) +2(b)及6(h) +2(c)三种等效位置的组合.

根据Mn与Ga的原子半径,不难证明:对于6(h) +2(a)与6(h) +2(b)两组等效位置组合,x_h 必须接近于1/2,而对于6(h) +2(c)的等效位置组合,则 x_h ~5/6.

经过计算,对于6(h)等效点系,当 $l=2n+1$,而 $x_h=1/2$ 时,结构振幅的贡献为零. 由于(201)与(203)衍射线的强度最强,从而否定了6(h) +2(a)与6(h) +2(b)两组等效位置组合的可能性. 因此,Mn_3Ga 晶体的 6Mn +2Ga 原子的唯一等效点系的组合为6(h) +2(c).

例二　$FeGa_3$ 晶体粉末衍射对于分析等效点系和原子参数有意义的部分数据见表7.6[表中仅包括($hk0$),($00l$)和($11l$)衍射线][35]. 指标化结果表明,$FeGa_3$ 属四方晶系,点阵常数 $a=6.2628$Å,$c=6.5559$Å,$c/a=1.0468$. (hkl)型衍射线不存在系统消光,属初基点阵. 指数为($h0l$)的晶面,只观察到 $h+l=2n$ 的衍射线,不存在其他类型面指数的消光. 根据这个消光规律,可能的空间群为 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$, $D_{2d}^{8}-P\bar{4}n2$, $C_{4v}^{4}-P4_2nm$. 经物理性能(如二次谐波分析等)测试,晶体有对称中心. 因此,其空间群为 D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$,这也符合金属合金一般具有较高对称性的原则. 从密度6.83g/cm³ 与点阵常数的数据可以确定,$FeGa_3$ 合金的每个晶胞含有4个化合式单位,即每单胞含有4个Fe原子和12个Ga原子.

表7.6　$FeGa_3$ 的($hk0$),($00l$)和($11l$)部分粉末衍射数据

hkl	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å	I_{obs}	I_{calc}
111	3.670	3.670	3.8	3.6
210	2.801	2.801	18.5	16.9
112	2.634	2.635	32.0	31.2
220	2.214	2.214	8.6	12.6
212 1)	2.129	2.129	100.0	100.0
310	1.980	1.980	54.9	64.0
113	1.959	1.960	7.3	7.5
004	1.638	1.639	16.2	23.4
400	1.567	1.566	2.1	2.5
410	1.5187	1.5190	3.6	4.2
330	1.4760	1.4762	6.1	7.8
420	1.4004	1.4004	19.7	16.9
520	1.1628	1.1630	7.4	7.6
140	1.1073	1.1071	13.1	13.8
530	1.0742	1.0741	9.1	14.0
116	1.0607	1.0608	9.9	10.6
600	1.0439	1.0438	32.6	37.1

1)(212)衍射线衍射强度最大.

仔细分析衍射强度，可以发现指数为(600)的衍射线具有较大的衍射强度(相对强度为32.6)，而衍射线(330)的强度却很小(相对强度为6.1)，在D_{4h}^{14}各种可能的等效点系中，只有4(c)位置对于(600)和(330)衍射线才具有符号相反的结构振幅. 这就等于说在$FeGa_3$晶体结构中必须包括有4(c)等效位置.

根据Fe与Ga的原子半径，并考虑到形成金属间化合物时所可能引起原子间距缩小，可能有下列三种包括4(c)的等效位置组合：

(1) 8(j)+4(c)+4(f),

(2) 8(j)+4(c)+4(g),

(3) 8(j)+4(c)+2(a)+2(b).

第(3)种组合实际上等于8个体心立方体堆积在一起，而把体心位置加以移动. 但显然与衍射强度分布不符合，因而可以排除. 第(1)与(2)两种组合实际上是相同的，任何一种沿z轴转动90°，就可以和另一种相重合. 因此，求得了唯一一组的等效点系的组合.

2. 根据原子尺寸和点阵常数来确定等效点系的组合

几何因素在解未知结构的工作中，特别是在组成晶体的原子或离子可看成圆球的金属合金或离子键化合物的晶体结构中，起着十分重要的作用. 在有些情况下，例如晶胞的某一个轴特别短，有可能完全靠几何因素把等效点系的组合确定下来.

例一　V_2Ga_5等效点系组合的推导[36]：V_2Ga_5属四方晶系，初基点阵，点阵常数为$a=8.9540$Å，$c=2.6892$Å，$c/a=0.3003$. 根据合金的化学成分，密度与点阵常数，每单胞的化合式单位为2，即含有10Ga和4V. 对于指数为($h0l$)的晶面，只出现$h=2n$的衍射线. 根据这个消光规律，该晶体的空间群应属于$C_{4v}^{2}-P4bm$，$D_{2d}^{7}-P\bar{4}b2$，$D_{4h}^{5}-P4/mbm$三种空间群之一. 在这三种空间群中，只有D_{4h}^{5}具有对称中心，可用其他物理方法判定是否含有对称中心. 基于合金结构一般对称性都较高这一普遍情况，因此可根据D_{4h}^{5}空间群来探讨等效点系的组合.

无论V_2Ga_5属于哪一种空间群，由于每单胞含有14个原子(4V+10Ga). 等效位置的数目应为2的倍数. 由于晶胞内只有14个原子，等效位置数目为16的一般等效点系，显然不能被占据. 因此，14个原子的分布，一共有下列六种组合；

A. (8)+(4)+(2)

B. (8)+(2)+(2)+(2)

C. (4)+(4)+(4)+(2)

D. (4)+(4)+(2)+(2)+(2)

E. (4)+(2)+(2)+(2)+(2)+(2)

F. (2)+(2)+(2)+(2)+(2)+(2)+(2)

D_{4h}^{5}空间群只有四种不带参数的等效点数为2的等效点系. 因此组合E和F显然是不可能的.

V_2Ga_5 结构的特点是 z 轴很短($c\approx 2.7$Å),约相当于 V 或 Ga 原子的直径. 这就是说,在 z 方向只能容纳一个原子,在一个晶胞内只能有一层共面原子层或略带折裥的原子层. 因此,在 D_{4h}^5的等效位置内,2(a)与2(b)不能同时被占据,2(c)和2(d)也不能同时被占据. 从此可以得出结论,包含三个等效点数为2的等效点系的组合B和组合D是不可能的.

组合C中包含三个等效点数为4的等效点系位置. 在 D_{4h}^5中,由于在 z 方向只能容纳一个原子,因此,4(f)和4(e)等效点系不能被占据,只能有4(h)+4(h)+4(g)或4(h)+4(g)+4(g),但这意味着在晶胞的{220}平面要容纳12个原子. 从密堆积的观点来考虑,这显然是不可能的,因此组合C也不能成立.

留下来的只有组合A,10Ga原子占据着一组(8)位置和一组(2)位置,而4V占据一组(4)位置. 由于 z 轴方向只能容纳一个原子,这组(8)位置不能是8(k). 换言之,10Ga+4V只能分布在8(i)+(2)+4(h)或8(j)+(2)+4(g)的组合,这两种等效点系的组合实际上是等同的,只要沿 z 轴平移 $c/2$,二者就完全重合.

最后只剩下两个Ga原子占据2(a),2(b),2(c)或2(d)等效点系的哪一种位置的问题. 根据原子半径,2Ga不可能占据2(a)或2(c)位置,但究竟占据2(b),还是2(d),最后靠衍射强度的计算来决定.

由于(00l)的衍射强度只与 z 值有关,在(2)位置上的原子,其结构振幅为 $F(2)=2f\cos 2\pi lz$. 如原子占据2(d)等效点位置,则 $z=0$,$F(2)$与 l 无关,而如果原子占据2(b),$z=\dfrac{1}{2}$,则对于 $l=2n$ 与 $l=2n+1$ 的衍射线,其结构振幅的符号相反. 因此,只要测量(001)和(002)衍射线强度,就可以毫无困难地确定 V_2Ga_5 的原子分布. 10Ga占据8(i)+2(d),4V占据4(h)等效点系.

例二 高 T_c 氧化物超导相的晶体结构. Bi系和Tl系存在着一系列结构类似的超导相. Bi系已发现的有四种结构[37,38],其化学通式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$,$n=1,2,3,4$. 空间群为 $I4/mmm$,Tl系已发现的有九种超导相[37~40],其化学通式分别为 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$,$n=1,2,3,4,5$,空间群为 $P4/mmm$,以及 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$,$n=1,2,3,4$,空间群为$I4/mmm$.

X射线衍射数据经指标化后,Tl系和Bi系超导相均属四方晶系,其点阵常数见表7.7. 从表7.7可见,虽然Tl和Bi系不同超导相的点阵常数 c 值有很大的差别,但在 x-y 平面的点阵间隔 a 均约为3.8Å.

由于晶体属四方晶系,点阵常数 a 很小,离子在 x-y 平面只能占据特殊位置,例如(00),$\left(0\ \dfrac{1}{2}\right)$,$\left(\dfrac{1}{2}\ \dfrac{1}{2}\right)$. 此外,从衍射强度可见,对于($hk0$)衍射线,当 $h+k=2n$ 为强衍射线. 对于(hkl)衍射线,$l\approx c/a$,$h+k+l=2n$ 也多半属强衍射线. 因此可以推论,对X射线衍射强度起主要贡献的重原子(即阳离子)应沿z轴(00z)

表 7.7　Tl-Ba-Ca-Cu-O 和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导相的点阵常数

化　合　物	n	a/Å	c/Å
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$	1	3.85	9.60
	2	3.85	12.73
	3	3.85	15.89
	4	3.85	18.73
	5	3.85	22.04
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	1	3.85	23.23
	2	3.85	29.43
	3	3.85	35.82
	4	3.85	41.60
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	1	3.83	24.60
	2	3.83	30.80
	3	3.83	37.00
	4	3.83	44.00

和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$交错排列，呈多层钙钛矿型结构. 阳离子占据(00$z$)和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$所相应的等效点系. 阳离子的分布应按钙钛矿型结构的几何要求，离子半径大的阳离子和离子半径小的阳离子沿 z 轴必须交替分布. 而阳离子沿 z 轴排列顺序则可根据不同 l 值面指数衍射强度分布的特点进行考虑. 以 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 为例，在粉末衍射图谱上，(105)和(107)是很强的衍射线[39]，这预示着结构中的重原子 Tl 和 Ba 的 z 参数应约为 1/5 或 1/7. 由此便可确定阳离子分布的顺序，当然最后必须经过衍射强度的计算来确定. 图 7.10 示出的是 Tl 系 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$超导相 $n=1,2,3,4,5$ 晶体结构透视图. 图 7.11 示出的是 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$超导相 $n=1,2,3,4$ 的晶体结构透视图. Bi 系目前尚未发现通式为 $BiSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$的超导相，$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$的晶体结构与 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$相同.

不同 n 值的 Tl 系或 Bi 系超导相的晶体结构十分相似，均为层状结构. 以 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 为例，在 $c/2$ 周期沿 z 轴排列的顺序为 Ca-CuO-BaO-TlO-TlO-BaO-CuO-Ca，Ca 层只与两个 CuO 层相邻. 增减 n 值，按这个顺序相应增减一个 Ca-CuO 层. $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$的排列顺序也是一样，例如 $n=2$ 时，排列顺序为 Ca-CuO-BaO-TlO-BaO-CuO-Ca，它与 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$的晶体结构区别仅在于 TlO 的层数不同.

不同离子间的层距在同一超导体系中是相近的，在 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$型的结构中，Ca-CuO，CuO-SrO，SrO-BiO 和 BiO-BiO 层间距离平均值分别为 1.62Å，

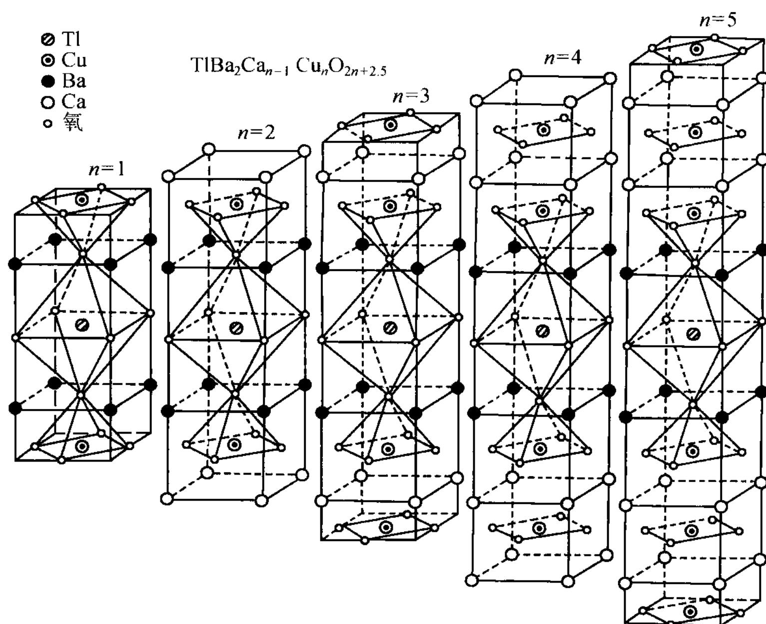


图 7.10 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$($n=1,2,3,4,5$)的晶体结构

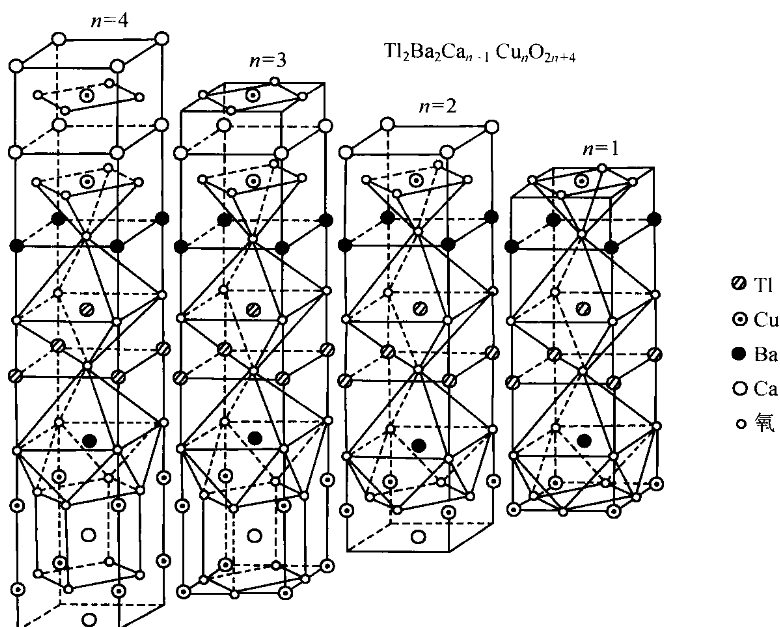


图 7.11 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$($n=1,2,3,4$)$c/2$ 周期的晶体结构

1.70Å,2.75Å 和 3.25Å. 第一条(002)衍射线面间距 d_{002} 值与 n 存在着如下的经验关系[37,38]：

$$\begin{aligned} d_{002}(\text{Å}) &= 2[1.62(n-1)+1.70+2.75]+3.25 \\ &= 3.24n+8.91 \end{aligned} \tag{7.2}$$

在 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 和 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 两种类型的超导相结构中,Ca-CuO,CuO-BaO,BaO-TlO 和 TlO-TlO 层间距离平均值分别为 1.57Å,1.93Å,2.81Å 和 2.04Å. 第一条(00l)衍射线的面间距 d_{00l} 与 n 的经验关系式分别为[37,38,40]

对于 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 型结构：

$$\begin{aligned} d_{001}(\text{Å}) &= 2[1.57(n-1)+1.93+2.81] \\ &= 3.14n+6.34 \end{aligned} \tag{7.3}$$

对于 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 型结构：

$$\begin{aligned} d_{002}(\text{Å}) &= 2[1.57(n-1)+1.93+2.81]+2.04 \\ &= 3.14n+8.38 \end{aligned} \tag{7.4}$$

因此,根据 Bi 系和 Tl 系超导相晶体结构的特点,可以把高 T_c 超导相看成是由两个基本结构单元——隔层和缺氧类钙钛矿型结构单元所组成. 这两个基本结构单元沿四方或赝四方晶系的 z 轴堆垛. 在 Tl 系超导相中已发现的有单隔层(一层 TlO)和双隔层(TlO-TlO)两种,在 Bi 系超导相中目前只发现有双隔层(BiO-BiO)一种. 此外在随后发现的超导相 $Pb_2Sr_2(R_{1-x}M_x)Cu_3O_8$(R 为 La,Y,Nd 等,M 为 Sr 或 Ca)[41] 则属于三隔层(PbO-Cu-PbO). 缺氧钙钛矿型结构单元则是由不同 n 值通式为 $(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ 所组成. 按上述经验关系式,离子层间隔以及离子排列的共同特点,十分容易地从第一条(00l)衍射线的 d 值确定超导相的理想化合式和粗略的晶体结构,并能预测这一类尚未发现的超导相的 n 值和粗略结构[37,38,40].

3. 振动光谱提供阴离子基团的配位多面体的结构信息

光与物质相互作用引起光的吸收、反射和散射等. 光谱方法是通过测量吸收、反射和散射等与波长的关系,研究物质中电子和原子的状态及其运动. 红外光谱测量光的吸收和反射随波长的变化,拉曼光谱则是测量散射光的相对频移,二者都是研究晶格振动谱的主要方法,它们可以互为补充和互为验证. 通过这两种方法测得的振动光谱,可以提供未知结构的晶体中某些特定基团的配位多面体的结构信息.

由分子的振动－转动能级跃迁引起的光谱位于波数为 4000～200cm^{-1} 的中红外区域. 当分子吸收红外线后,就发生振动能级跃迁,即由基态最低振动能级跃迁到较高的振动能级,跃迁所需要的能量就是这两个能级的能量差,分子的振动的能级差为 0.05～1.5eV,转动能级差为 0.001～0.025eV,因此,分子发生振动能级跃迁,势必伴随着转动的能级跃迁. 用红外线照射分子时,必须满足振动跃迁所需要

的能量,即物质中的某一基团的振动频率等于红外光的频率,以及辐射与物质之间有偶合作用,即物质在振动过程中有电偶极矩的变化($\Delta\mu \neq 0$)等两个条件,才能发生红外活性振动. 拉曼散射是由分子振动的物体中的光学声子等元激发与激发光相互作用而产生的非弹性散射,在入射光波电磁场的作用下,物质中的原子被极化,产生感应电偶极矩,感应电偶极矩与电子极化率有关,而电子极化率被晶格振动调制,导致频率改变的非弹性散射. 只有使对应的极化率发生变化的振动才能引起拉曼活性振动.

硼酸盐、磷酸盐以及它们的复盐在激光和非线性光学领域具有广泛的应用,也是探索研究新型激光和非线性光学的重要材料. 在硼酸盐的结构中,硼可以按平面三角形或非平面三角锥的 sp^2 杂化轨道与氧结合形成的 BO_3^{3-} 基团,又可以按四面体的 sp^3 杂化轨道与4个氧形成 BO_4^{5-} 基团,以及它们之间以不同数量和形式的链状结构和环状结构的硼－氧基团. 在磷酸盐中,主要有 PO_4^{3-} 四面体基团和由两个畸变的 PO_4^{3-} 基团以非线性共氧相连而形成的 $P_2O_7^{4-}$ 复杂基团. 新型硼酸盐、磷酸盐和硼磷酸盐晶体红外和拉曼振动光谱的研究,所提供的硼和磷配位多面体的信息将有助于空间群的等效点系的选择和晶体结构的测定. 表7.8列出的是简单配位多面体 BO_3^{3-}, BO_4^{5-}, PO_4^{3-} 和 $P_2O_7^{4-}$ 阴离子基团的基本振动频率.

表7.8 硼、磷阴离子基团的基本振动频率/cm⁻¹

阴离子基团	体 系	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	参考文献
BO_3^{3-}	普通化合物	939	741	1330	606	[42]
BO_4^{5-}	稀土硼酸盐	854	481	1050	702	[43]
PO_4^{3-}	普通化合物	980	363	1082	515	[44]
$P_2O_7^{4-}$	碱土磷酸盐	$\nu_a(PO_3)$ 1200 ~ 1090 $\nu_s(POP)$ 770 ~ 750	$\nu_s(PO_3)$ 1050 $\delta(PO_2)$ 650 ~ 330	$\nu_a(PO_3)$ 1000	$\nu_a(POP)$ 990 ~ 950	[45]

参考文献[46]～[49]中用X射线粉末衍射、红外和拉曼光谱以及为便于指认硼酸盐和磷酸盐的振动光谱,应用同位素^{10}B硼酸盐红外光谱位移等方法测定了含有 BO_3^{3-} 和 PO_4^{3-} 基团,属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$ 的 $R_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$(R = La,Nd,Gd,Dy)的晶体结构[46],含有 BO_4^{5-} 和 PO_4^{3-} 或 SiO_4^{4-} 基团,属三角晶系,空间群为 $P3_121$ 的 $ABPO_5$(A = Ca,Sr,Ba)和 $NdBSiO_5$ 的晶体结构[47,48],以及含有 BO_3^{3-} 和 PO_4^{3-} 基团、属于三角晶系的 A_3BPO_7(A = Ca,Sr,Ba)的晶体结构[49].

4. 综合考虑

上面所列举的例子也都仅仅是考虑等效点系的组合时,某种因素起着典型的主要作用,而实际上大多数晶体都要通过反复根据衍射线强度分布的特点和几何因素(原子半径,晶体点阵常数等)以及物理性质等因素来综合考虑. 排除大部分

等效点系的组合，剩下几种可能的等效点系组合，最后用尝试计算法加以确定.

例一　20 世纪 70 年代的参考文献[50]对 UBr_4 晶体结构的测定. 用中子衍射法收集了 UBr_4 的粉末衍射数据，经指标化确定 UBr_4 晶体属单斜晶系对于(hkl)衍射，只出现 $h+k=2n$ 的衍射线，根据消光规律，UBr_4 属 C 底心晶胞，点阵常数 $a=10.92$Å，$b=8.69$Å，$c=7.05$Å，$\beta=93.9°$. 每单胞含化合式单位为 4. 可能空间群为 C_{2h}^3-C2/m，C_2^3-C2 和 C_s^3-Cm. 通过物理性能的测量，该晶体具有对称中心，空间群应为 $C2/m$.

UBr_4 的晶体结构不属于任一已知的 AB_4 型结构类型，从中子粉末衍射图谱中提取 15 条不重叠衍射线的结构因数 $F_0^2(hkl)$. 通过三维帕特森合成，只在 $y=0$ 和 $y=\frac{1}{2}$平面得到弥散峰，其中位于(0.20，0，0.40)较大的峰属于 U 离子占据，U-U 的间距约为 4.5Å，显然需要 Br 离子的桥联(离子半径 $U^{4+}=0.89$Å，$Br^-=1.96$Å)，经假设阴离子 Br 为密堆积排列，U 离子占据八配位空隙，衍射强度计算结果与实验结果均不符合. 但当假设 U 占据 4(i) 和 Br 占据两个 4(i) 和 1 个 8(j) 等效点，U 的配位多面体为七配位五边形双锥，计算结果与实验结果基本一致，图 7.12 示出的是 UBr_4 晶体结构沿 x-y 平面投影示意图.

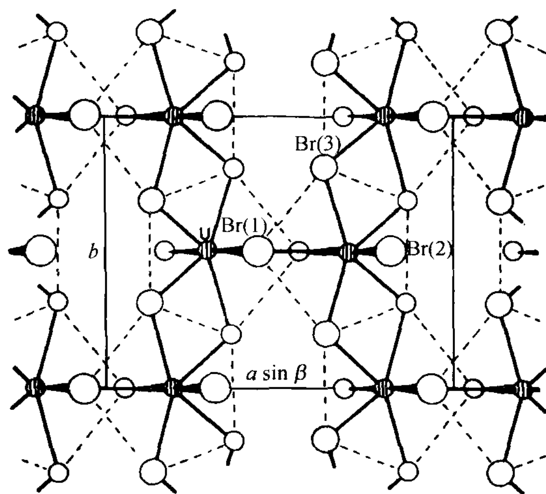


图 7.12　UBr_4 晶体结构在 x-y 平面投影图

空圈为 Br，带线条圈为 U

例二　Bi_3ReO_8 晶体结构的测定[51]. X 射线衍射确定 Bi_3ReO_8 属立方晶系，点阵常数 $a=11.590$Å. 衍射强度的分布表明：它的结构与萤石结构密切相关，$a=2a_F$(a_F 为萤石结构的点阵常数)，每单胞化合式单位为 8，最强衍射强度与大多数微弱超结构衍射线强度之比约为 15:1.

X 射线单晶衍射数据表明衍射强度 $I_{hkl} \neq I_{khl}$，其劳埃群应为 $m3$. 对于($h00$)衍射线没有观察到 $h = 2n + 1$ 的衍射，但由于超结构衍射线的强度十分微弱，不能排除其由于偶然原因，而没被观察到的可能性，且所有的较强的超结构衍射线都满足 $h + k + l = 2n$ 的条件. 因此还不能排除大晶胞具有体心对称的可能性. Bi_3ReO_8 单晶体很小，平均直径只有 0.1mm，且具有菱形十二面体外形，吸收校正困难，用单晶结构分析方法，测定晶体结构，未能获得满意的结果.

红外光谱的测量在 Bi_3ReO_8 晶体结构的测定工作中起着十分重要的作用，它缩小了空间群的选择. 图 7.13 是 La_3ReO_8、Bi_3ReO_8 和 $Bi(ReO_4)_3$ 的红外吸收光谱.

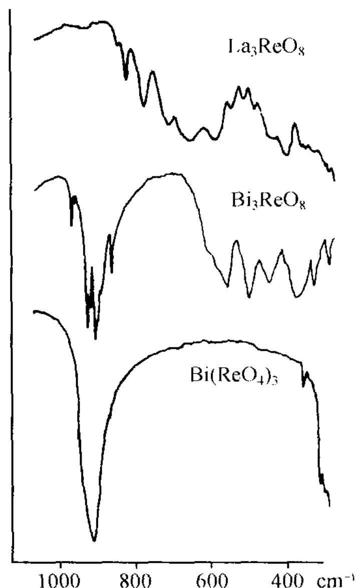


图 7.13　La_3ReO_8、Bi_3ReO_8 和 $Bi(ReO_4)_3$ 的红外吸收光谱

从图 7.13 中可见，Bi_3ReO_8 在 900cm^{-1} 有一个很强的吸收带，它是 Re^{7+} 四配位四面体 ReO_4 的红外谱特征[52,53]. 900cm^{-1} 这个吸收峰在含有 Re^{7+} 八面体配位 ReO_6 的 La_3ReO_8 的红外谱上没有观察到. ReO_4 四面体的存在表明在有序的晶体结构中，其点群只可能是 23，空间群为 $P23$，$P2_13$ 或带对称中心的空间群 $I23$ 和 $I2_13$. 根据衍射线的消光规律，虽然不能完全排除空间群为 $I23$ 的可能性，但 Bi_3ReO_8 更可能的空间群应为 $P2_13$.

$P2_13$ 空间群只有 4(a) 和 8(b) 两种等效点，基于 Bi_3ReO_8 的晶体结构是从 8 个 CaF_2 萤石结构堆积，阳离子 Bi 和 Re 有序，以及阳离子和阴离子位移而成，由于阳离子和阴离子 X 射线的原子散射因子差列太大，因此 Bi_3ReO_8 晶体结构用 X 射线和中子粉末衍射相结合的方法测定，原子参数经多次尝试后才得到结果. Bi_3ReO_8 的结构数据和沿[111]方向的投影图分别见表 7.9 和图 7.14.

5. *原子参数的确定*

(1)结构因数(或衍射强度 I)对原子参数作图法

当等效点系组合初步确定之后，可根据组成晶体的原子或分子的半径，并充分考虑形成化合物时可能引起的原子间距的缩短，可假设各个等效点的可能原子参数范围，而后作不同面指数衍射线的结构因数 F 或衍射强度 I 计算值对原子参数的关系曲线，并与实验值比较，以求得计算值与实验值符合得最佳时的原子参数.

用来作为结构因数 F 或衍射强度 I 对原子参数作图的衍射线，其选择的原则是结构因数与原子参数关系显著，不存在几条衍射线相互重叠的单一衍射，并包括有不同衍射强度的衍射线，同时应该包括一部分实验没有观察到的衍射线. 因为

这一部分衍射线的结构因数一定很小，其计算衍射强度一定是低于所有可能观察到的衍射线，以便于原子参数的确定.

表 7.9　Bi_3ReO_8 结构数据（括号内数字为标准偏差）

离　子	等效点系	x	y	z
Re(1)	4(a)	0·1192(3)	0·1192(3)	0·1192(3)
Re(2)	4(a)	0·6192(3)	0·6192(3)	0·6192(3)
Bi(1)	12(b)	0·1448(3)	0·3513(3)	0·3890(3)
Bi(2)	12(b)	0·1193(3)	0·1530(3)	0·6308(3)
O(1)	4(a)	0·0323(6)	0·0323(6)	0·0323(6)
O(2)	4(a)	0·5319(6)	0·5319(6)	0·5319(6)
O(3)	12(b)	0·1391(5)	0·2543(5)	0·0570(5)
O(4)	12(b)	0·6163(6)	0·7589(5)	0·5674(5)
O(5)	4(a)	0·2911(5)	0·2911(5)	0·2911(5)
O(6)	4(a)	0·7797(5)	0·7797(5)	0·7797(5)
O(7)	12(b)	0·2329(5)	0·2140(4)	0·4935(6)
O(8)	12(b)	0·2605(6)	0·5399(4)	0·0019(6)
$B_{Re}=0\cdot79(4)$ Å^2，$B_{Bi}=1\cdot10(3)$ Å^2，$B_O=1\cdot68(3)$ Å^2				

对于立方晶系，原则上可利用所有衍射线. 作不同面指数衍射线的 F 或 I 随原子参数的关系曲线，并与实验值相比，很容易确定原子参数.

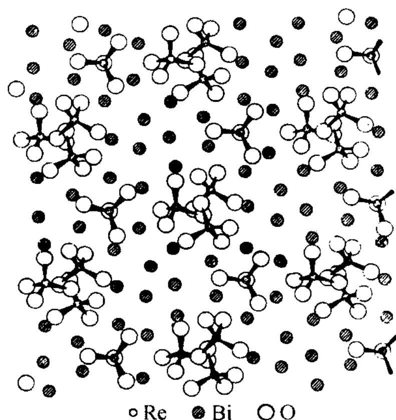


图 7.14　Bi_3ReO_8 晶体结构沿[111]方向投影图

为使图面清晰，图上只画出 ReO_4 四面体的氧和与近似体心相关的每一原子对的一个. 剩余的氧原子投影位置接近于 Bi 原子位置

对于中级晶系，如四方，六角，三角晶系，如果只有一个原子参数，则可选取部分适合的衍射线作图求原子参数. 如果具有 x,y,z 参数时，则应选择(h00)，(0k0)和(00l)分别作 F(或 I)对原子参数 x,y,z 的关系图. 如果原子参数 $x=y$ 时，可选择(hk0)的衍射线，以避免原子参数 z 的影响. 作 F(或 I)对原子参数 x 的关系曲线，以求得原子参数 x 值. 用(00l)衍射线，或由于(00l)衍射线数量很少，可用 $l \gg h,k$ 的衍射线，根据已求得的 x,y 值，同样作 F(或 I)对原子参数 z 的关系曲线求 z.

对于低级晶系，则难度较大，需根据所要求的原子参数的数目，分别具体情况逐个测量，如对于单斜晶系，一般可先用(0k0)衍射线求 y，而后再求其他原子参数.

当原子参数初步确定后，就可以应用里特沃尔德全谱拟合法进行精修.

例一　Mn_3Ga 晶体每单胞含 6Mn 和 2Ga，它们分别占据 D_{6h}^4 空间群的 6(h) 和 2(c) 位置[34]．这一结构只有一个原子参数 x_h．根据几何因素，x_h 应约为 5/6，选取一部分与原子参数关系显著，并代表着各种不同衍射强度的衍射线来作图．图 7.15 是(100)，(411)，(110)，(114)，(101)，(220)和(401)衍射线，其相对观察强度分别为 0，0，2.4，2.7，5.3，19.4 和 23.1（见表 7.5），在 x_h = 0.80 ~ 0.85 范围内衍射线强度计算值 I_{calc} 随原子参数而变化．由于在衍射照片上观察到微弱的(110)和(114)衍射线．而没有观察到(100)和(411)衍射线．(101)衍射线的衍射强度比(110)强，并考虑(220)和(401)衍射线的观察相对强度，可以判断 x_h 应位于 0.835 ~ 0.840 之间，根据全部衍射线的强度值，经计算机运算修正，确定 x_h = 0.837．衍射强度的计算值见表 7.5．Mn_3Ga 的晶体结构如图 7.16 所示．

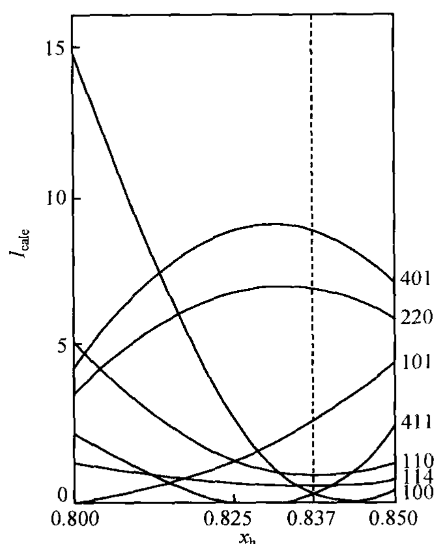


图 7.15　Mn_3Ga 结构中参数的测定

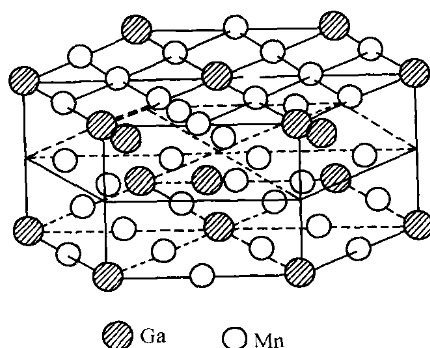


图 7.16　Mn_3Ga 的晶体结构

例二　$FeGa_3$ 晶体的空间群为 D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$，每单胞含有 12Ga 和 4Fe[35]，根据衍射强度和几何因素．12Ga 占据 8(j) 和 4(c)，4Fe 占据 4(f) 位置．它们具有三个原子参数 x_j，z_j 和 x_f，情况就要稍为复杂一些．首先利用($hk0$)面指数中没有出现衍射线的(110)，(200)，(320)，(430)，(610)等来确定 x_j 和 x_f．根据堆积几何要求，x_j 应为 0.13 ~ 0.18，而 x_f 为 0.32 ~ 0.37．图 7.17(a)与(b)分别为 Ga 的结构因数 F_{Ga} 与 Fe 的结构因数 F_{Fe} 对 x_j 和 x_f 的关系．从图 7.17(a)和(b)可以看出，除(110)和(200)外，其他未出现的衍射线都要求 x_j 在 1/6 附近，x_f 在 1/3 附近．

要满足(110)和(200)的 Ga 和 Fe 的 F 值的总和为极小，以不至于出现衍射线的要求，从图 7.17(a)和(b)可见，x_j 必须小于 1/6，而 x_f 必须大于 1/3．当 x_j 介于

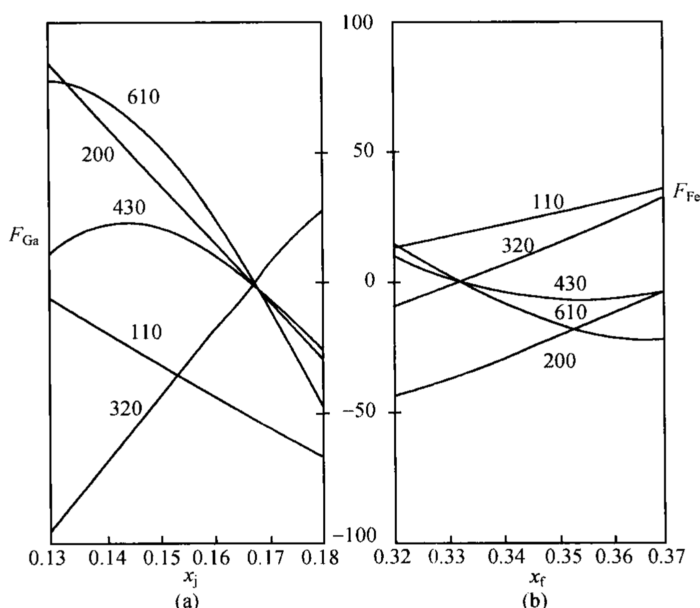


图 7.17　$FeGa_3$晶体结构原子参数 x_j(a)和 x_f(b)测定图

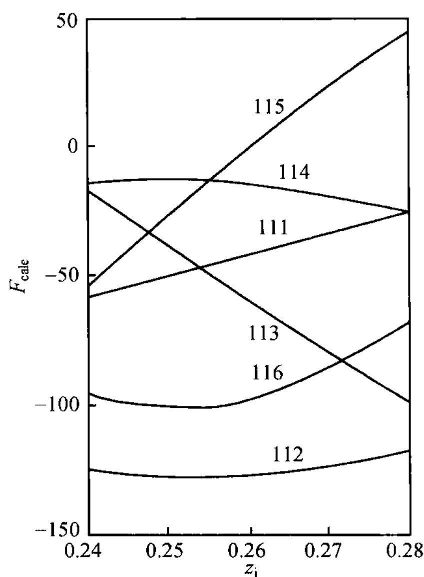


图 7.18　$FeGa_3$晶体结构原子参数 z_j 的测定图

0.155～0.158 之间和 x_f 介于 0.342～0.350 之间时，$F(hk0)$的总值为最小. 根据其他出现的$(hk0)$衍射线，求得其计算值与观察值符合得比较满意时，$x_j=0.157$，$x_f=0.345$.

关于 z_j 参数的确定问题，可选取一系列具有不同衍射强度的 $l \gg h,k$ 的衍射线. 令 $x_j=0.157$，$x_f=0.345$，计算衍射线的结构因数 F 对 z_j 的关系. 图 7.18 是$(11l)$衍射线 F 的计算值随 z_j 的变化，根据实验测得的相对衍射强度，(111)，(112)，(113)，(114)，(115)，(116)分别为 3.8，32.0，7.3，0，0，9.9(见表 7.6). 其结构因数 F 绝对值(112)最大，$F(114)$和 $F(115)$很小，以使得不出现衍射线，同时 $F(116) > F(113) > F(111)$. 因此，不难确定 z_j 值必须在 0.260～0.270 之间. 经全部衍射线强度修正后得原子参数：$x_f=0.343$，$x_j=0.157$　$z_j=0.264$. $FeGa_3$的晶体结构见图 7.19. 实圈为 Fe 原子，空圈为 Ga 原子.

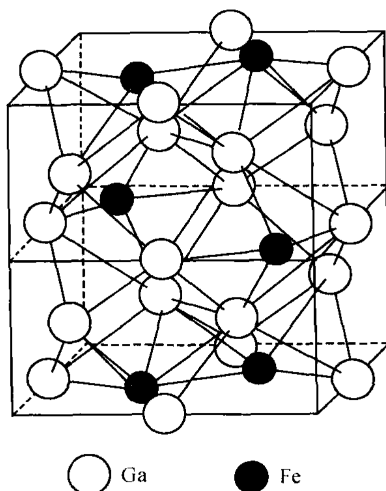


图 7.19　$FeGa_3$ 的晶体结构

(2)原子排列几何条件确定结构原子参数

这种方法对于密堆积系数比较大的金属合金晶体是比较适用的. 以 V_2Ga_5 晶体为例,V_2Ga_5 晶体结构的等效点系由于点阵间隔 c 值很小,从原子排列的几何关系,在上一节已推论得单胞中 10Ga 原子和 4V 原子的等效点系分别为

10Ga 占据 8(i) +2(d).

8(i)的坐标为:

$$(x,y,0),\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,0\right),(\bar{y},x,0),\left(\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,0\right)$$

$$(\bar{x},\bar{y},0),\left(\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,0\right),(y,\bar{x},0),\left(\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x,0\right)$$

2(d)的坐标为:

$$\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right),\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$$

4V 占据 4(h),其原子坐标为:

$$\left(x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2}+x,\bar{x},\frac{1}{2}\right),\left(\bar{x},\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2}-x,x,\frac{1}{2}\right)$$

占据 8(i)等效点系位置的 8 个 Ga 原子可分成两组,每组的四个位置各处在一个正方形的角上,如图 7.20 所示的正方形 $ABCD$(为使图面清晰,A 位置表示 Ga 原子的圆圈未画出)和 $A'B'C'D'$. 每一组可由另一组经{220}平面上的镜面反射所产生.

假设 8(i)位置的 4 个半径为 r 的圆球相切,其球心在平面上组成一正方形. 这一正方形可绕着中心轴旋转,旋转至与同一圆球半径,其中心在 2(d)位置的圆相切时,由 8(i)位置等径四个圆球所组成的正方形的球心位置离{110}平面的距离为 s,即图 7.20 的 AG 距离,必须满足以下几何条件:

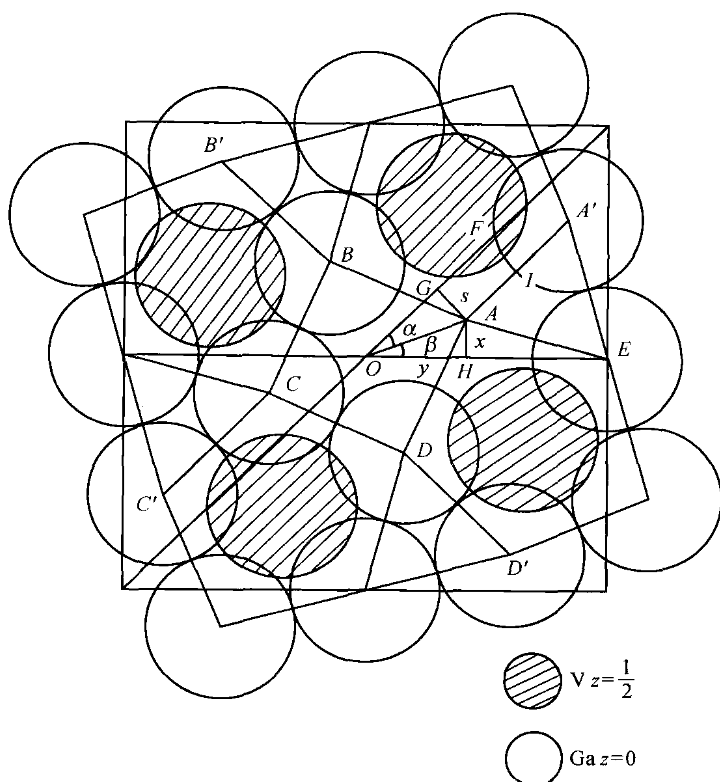


图 7.20　V_2Ga_5 结构沿四次轴投影图(原子参数的推导)

在直角三角形 $\triangle AOG$ 中,$OG = OF - GF$(OF 为正方形对角线的 1/4,$OF = \sqrt{2}a/4$,GF 等于圆球半径 r),所以

$$OG = \frac{\sqrt{2}a}{4} - r$$

从等腰直角三角形 $\triangle AOB$,可得

$$OA = AB \cdot \sin 45°, \qquad AB = 2r$$

所以

$$OA = \sqrt{2}r$$

由此得第一个圆球接触的几何条件

$$s = AG = \sqrt{\overline{OA}^2 - \overline{OG}^2} = \sqrt{2r^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a - r\right)^2} \tag{7.5}$$

其中从 8(i)位置的圆球与 2(d)位置的圆球密接触可得

$$s = AG = IF = EF - EI$$

式中 EF 为正方形对角线长度 1/4，$EF=\frac{\sqrt{2}a}{4}$.

EI 是边长为 $2r$ 的等边三角形的高，

$$EI=2r\ \sin60°=\sqrt{3}r$$

由此得第二个圆球接触的几何条件

$$s=\frac{\sqrt{2}a}{4}-\sqrt{3}r \tag{7.6}$$

晶体的点阵常数 a 为 8.9540Å，从式(7.5)和式(7.6)两个方程可求得

$$r=1.378\text{Å},s=0.778\text{Å}$$

这里由密堆积观念所得的 Ga 的原子半径与 Ga 的实际原子半径十分接近，由此可见 V_2Ga_5 晶体堆积程度是很高的.

由 8(i)位置球心距离{110}平面的 s 值，就可以求得 8(i)等效点系原子参数 x_i 和 y_i 值.

由于 V_2Ga_5 晶体属四方晶系，从图 7.20 可得

$$\angle GOH=45°$$

令 $\angle AOG\equiv\alpha$，$\angle AOH\equiv\beta$，则

$$\beta=45°-\alpha$$

$$\sin\alpha=\frac{AG}{AO}=s/\sqrt{2}r$$

$$\alpha=\arcsin(s/\sqrt{2}r)$$

所以

$$AH=OA\sin\beta=\sqrt{2}r\sin\beta \tag{7.7}$$

$$OH=OA\cos\beta=\sqrt{2}r\cos\beta \tag{7.8}$$

将式(7.5)和式(7.6)所求得的 s 和 r 值代入得：

$$\alpha=23.53°,\qquad \beta=21.47°$$

$$AH=0.7133\text{Å},\qquad x_i=\frac{AH}{a}=0.0797$$

$$OH=1.8136\text{Å},\qquad y_i=\frac{OH}{a}=0.2025$$

V 原子占据 $z=\frac{1}{2}$ 平面的 4(h)位置，这是位于{220}镜面上一组特殊位置. 在 $z=0$ 平面，Ga 原子形成 4 个等边五边形，但并不是正五边形. 很明显，V 原子应该处在和五边形中心空位相对的上面. 也就是说，应该位于一对(i)位置和一个(d)位置所形成的等腰三角形的中心上面. 照这样计算出来的 4(h)等效位置参数的理想值为

$$x_h = 0.1748$$

用以上密堆积排列方法所推导的原子参数与经所有衍射线衍射强度修正后的原子参数如下：

$$x_i = 0.070, \qquad y_i = 0.210 \text{ 和 } x_h = 0.180 \text{ 十分接近}$$

对于离子晶体原子参数可应用键价理论加以考虑，有关键价理论将在 §9.6 加以介绍.

无论用什么方法，当原子参数被初略确定之后，再依据全部衍射线的强度，在所推测的参数范围内进行反复尝试计算，或用里特沃尔德全谱拟合法精确修正晶体结构，包括点阵常数、原子参数、占有率、温度因子以及择优取向参数等.

对于用粉末法测得的晶体结构，如用积分强度的剩余因子 $R_B = \dfrac{\sum_H |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_H I_{obs}}$ 来判断结果的正确性时（H = (*hkl*) 衍射面指数），R 一般要求小于 0.1. 在计算 R_B 因子时，通常对不出现的衍射线，除系统消光外，计算时可取观察到最弱线强度的一半[54]. 对所得结果正确性的判据十分重要的是，衍射线观察强度的顺序与计算强度的强弱顺序要基本一致，不要出现太大的反常. 对于有序化超结构，要特别注意微弱超结构衍射线强度的符合程度.

§7.4　计算机模拟技术的应用

对于较为复杂的晶体结构，人工尝试往往受到主观因素和计算量大的限制，存在着可行的模型被忽略的可能性而徒劳无功. 计算机模拟法是对待测的晶体结构，先给定一个随机的模型，根据设定的某一判据，指导计算机沿正确的方向寻找结构中的原子位置，以获得初略结构，继而可采用差值傅里叶合成和里特沃尔德法修正结构. 用衍射强度剩差最小为判据的蒙特-卡洛（Monte-Carlo）法[55]，以体系能量最低为判据的能量最小法[56]，以及模拟退火（simulated annealing）法[57]和分子动力学模拟法[58]等都属于粉末衍射晶体结构测定的计算机模拟法.

7.4.1　蒙特-卡洛法用于测定晶体结构

蒙特-卡洛法[59,60]是研究物理或数学过程的一种随机模型的计算方法，是以随机取样技巧作为工具的一门近代数值分析的学科. 它可用来求解概率问题、定数问题、线性代数方程组、微分方程、积分方程以及多维和多因素问题的计算. 蒙特-卡洛法用于模拟一个问题时，往往需要大量的抽样，计算量相当大. 由于近代计算技术的发展和快速电子计算机的应用，使蒙特-卡洛法得到很大的发展，被广泛应用于现代各科学领域的模拟计算.

粉末衍射测定晶体结构的蒙特-卡洛法是以粉末衍射强度加权剩差 R_{WP} 最小作为判据，指导计算机进行正确解的模拟.

$$R_{WP}=\left[\sum w_i(Y_{oi}-Y_{ci})^2/\sum w_iY_{oi}^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{7.9}$$

式中 Y_{oi} 和 w_i 分别为实验粉末衍射图谱 i 观察点的强度和权因子，Y_{ci} 为相应于 i 点的计算强度.

蒙特-卡洛法系基于标准的 Metropolis 标准取样算法[61]，不直接从粉末衍射图谱提取结构信息. 它是在独立的单胞中，原子存在一系列的随机组合的结构模型 $x_i(i=1,2,\cdots,N)$，x_i 代表可能的、随后可进行里特沃尔德法修正的结构模型. 第一个结构模型 x_1 是随机选择的，可在单胞中包含一个随机位置的原子或基团. 每一个新的结构模型 x_{i+1} 则不是随便产生的，它是从前一个模型 x_i 按马尔科夫(Markov)方式推导出来的. 例如可将晶胞分成直角格子，每个原子或基团从由任一位置移向 6 个最近邻的任一位置. 从模型 x_i 转变 x_{i+1} 的过程称为蒙特-卡洛移动. 蒙特-卡洛移动按下列步骤进行.

(1) 从模型 x_i 开始，每一个原子可在随机方向移动，其移动量由实验工作者选定，从而产生一尝试模型 x_{trial}. 计算尝试模型 x_{trial} 的粉末衍射图谱，通过计算图谱与实验衍射图谱最小二乘方法的拟合，优化粉末衍射图谱的比例因子(这一过程实质上是里特沃尔德方法只修正比例因子部分)，计算 x_{trial} 模型的加权剩余方差因子 $R_{WP}(\text{trial})$.

(2) 决定尝试模型 x_{trial} 的取舍：比较模型 x_i 和尝试模型 x_{trial} 的加权剩余方差因子 $R_{WP}(i)$ 和 $R_{WP}(\text{trial})$，它们的差值 ΔR 为

$$\Delta R=R_{WP}(x_{trial})-R_{WP}(x_i) \tag{7.10}$$

假如 $\Delta R<0$，则 x_{trial} 可被接收作为新的模型 x_{i+1}(即 $x_{i+1}=x_{trial}$). 如果 $\Delta R>0$，当概率为 $\exp(-\Delta R/K)$ 时，则尝试模型 x_{trial} 可被接收作为新的模型 x_{i+1}，但是概率为 $[1-\exp(-\Delta R/K)]$ 时，则尝试模型 x_{trial} 应被舍弃. 其中 K 为 ΔR 的合适的比例参数. 在一般情况下，计算的初始阶段 K 可取大一些，例如 4，最后阶段可取小一些，例如 3. 在这种情况下，新的模型取作初始模型，即 $x_{i+1}=x_i$.

上述(1)与(2)两步重复进行，产生模型的马尔科夫链：$x_{i+2},x_{i+3},x_{i+4},\cdots,x_N$. 通过蒙特-卡洛法运算产生足够多的模型后，就可以进一步考虑挑选其中最佳，即加权剩余方差 R_{WP} 最小的模型. 最佳的模型可作为初始结构，用里特沃尔德法进行结构修正. 但要注意，在某些情况下，蒙特-卡洛法所产生的结构模型只是部分完整的结构，找到的只有结构中的重原子的位置，它必需进一步通过差值傅里叶合成，寻找丢失的原子和轻原子的位置.

为了说明蒙特-卡洛法根据粉末衍射图谱，测定晶体结构的方法，用实例加以说明[55].

例一 p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 的粉末衍射图经指标化，属单斜晶系，空间群为

$P2_1/n$，点阵常数 $a=18.6021$Å，$b=5.6406$Å，$c=8.5356$Å，$\beta=106.22°$，每单胞化合式单位 $Z=4$. 蒙特-卡洛法测定晶体结构分两阶段进行. 第一阶段只考虑硫原子，硫原子在单胞中的开始位置是随机的. 每一步蒙特-卡洛移动，硫原子的随机位移是限制在 x,y,z 坐标（在一个正交参考的网格内）的最大变化为 ±0.1Å. 概率 $\exp(-\Delta R/K)$ 中的比例参数 K，在计算的初期阶段取 $K=4$，在计算的后期阶段取 $K=3$. 在蒙特-卡洛计算完成移动 1000 步后，硫原子最佳的位置为蒙特-卡洛移动的 848 步，其原子坐标为 $x=0.6690$，$y=0.1610$，$z=0.4161$，加权剩余方差因子 $R_{WP}=43.5\%$. 硫原子的这一位置与其他位置之间的 R_{WP} 存在很明确的差别，硫原子的其他位置的 R_{WP} 最小的为 45%，硫原子的随机位置的典型的 R_{WP} 为 55%，以此硫原子坐标为初始值，经只包含硫原子的里特沃尔德法修正，硫原子的位置为 $x=0.6692$，$y=0.1486$，$z=0.4031$.

第二阶段把硫原子的位置固定，C_6 环为刚性体，进行蒙特-卡洛计算，让 C_6 六元环绕硫原子随机作任意转动，其随机角位移限制在 10°以内. 同样开始阶段取参数 $K=4$，后期取 $K=3$，经 1000 步转动计算后，最佳的结构模型在蒙特-卡洛移动 732 步，$R_{WP}=42.4\%$，其他位置的 R_{WP} 都大于 45%，表 7.10 是蒙特-卡洛法求得的硫原子和 C_6 六元环的原子参数与同一化合物用最大熵法求得的最后修正结果[62]的比较. 图 7.21 是这些原子位置比较的图示. 从表 7.10 和图 7.21 可见，蒙特-卡洛法所得结果与最大熵法所得结果十分接近. 以蒙特-卡洛法所得的硫原子和 C_6 六元环的原子参数作为初始结构，经里特沃尔德法修正和差值傅里叶法合成，获得全部非氢原子的位置，所得结果与参考文献[62]的结果在实验误差范围内是一致的.

表 7.10　p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 晶体结构中硫原子和 C_6 环原子参数蒙特-卡洛法计算结果（第二行）和参考文献[62]结果（第一行）的比较

原　子	x	y	z	Δ/Å
S	0.6835(3)	0.1583(9)	0.4085(7)	
	0.6692	0.1486	0.4031	0.26
C1	0.596(1)	0.332(2)	0.329(2)	
	0.585	0.306	0.330	0.26
C2	0.595(1)	0.531(2)	0.223(2)	
	0.578	0.478	0.209	0.43
C3	0.528(1)	0.648(2)	0.166(2)	
	0.510	0.603	0.151	0.41
C4	0.457(1)	0.613(2)	0.201(2)	
	0.450	0.556	0.215	0.38
C5	0.466(1)	0.392(3)	0.289(2)	
	0.457	0.384	0.336	0.47
C6	0.528(1)	0.244(2)	0.352(2)	
	0.525	0.259	0.394	0.39

注：Δ 为蒙特-卡洛计算法所得的原子位置与参考文献[62]所得的原子位置间的距离.

例二 化合物 p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 的晶体结构未被测定过. 取粉末衍射图谱观察到的前20条衍射线,经指标化,属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,点阵常数 $a = 16.020Å$, $b = 4.607Å$, $c = 11.715Å$, $\beta = 109.33°$,每单胞的化合式单位 $Z = 4$. 晶体结构的测定用蒙特-卡洛法分两阶段进行,第一阶段只考虑Br原子,第二阶段除考虑Br原子外,加上 C_6 环刚体和与Br原子对位的碳原子,每一阶段都计算1000次蒙特-卡洛移动,第一阶段在正交参考网格中Br原子每一次 x,y,z 最大的变化量为 ±0.1Å. 在整个计算过程中比例参数 K 都保持为3,在蒙特-卡洛移动数324获得Br原子最佳的位置: $x = 0.0723$, $y = 0.0570$, $z = 0.1830$. R_{WP} 为45.2%,Br原子随机位置的 R_{WP} 的典型值为55%,只有一些与上述位置对称相关的位置的 R_{WP} 小于48%. 因此 R_{WP} 成功地判别了Br原子的最佳位置选择. 第二阶段将Br原子固定于最佳位置,让 C_6 环刚体和对位碳绕通过Br原子位置的随机轴转动,随机的角位移限制为 ±9°,比例参数 K 固定为3,刚体骨架大部分位置的 R_{WP} 约为52%,只有两个结构模型的 R_{WP} 小于45%,其中一个是蒙特-卡洛移动数为38时, $R_{WP} = 42.1\%$,另一个移动数为317时 $R_{WP} = 43.0\%$,但蒙特-卡洛移动数为38的结果,相邻分子的 C_6 六元环相距太近,结构上似乎不可取,所以将其弃舍. 表7.11是蒙特-卡洛移动数317时所得的结果.

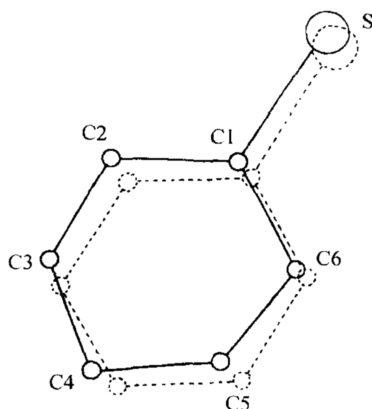


图7.21 p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 结构中蒙特-卡洛法计算结果(点线)和最后精修结果(实线)的硫原子和 C_6 环的位置的比较

表7.11 p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 结构由蒙特-卡洛法计算的Br原子和 C_6 六元环和对位C的原子参数

原 子	x	y	z	Δ/Å
Br	0.0723	0.0570	0.1830	0.19
C1	0.1679	0.1982	0.1800	0.53
C2	0.1710	0.3241	0.0732	0.70
C3	0.2481	0.4626	0.0711	0.95
C4	0.3221	0.4753	0.1757	1.05
C5	0.3189	0.3494	0.2826	0.97
C6	0.2418	0.2108	0.2847	0.71
C7	0.4046	0.6238	0.1734	1.32

注: Δ 为蒙特-卡洛法计算的结果与最后精修结果原子位置间的距离.

在蒙特-卡洛法所得到部分结构的基础上,用差值傅里叶分析和利用 $2\theta =$

10°～85°范围内的 3769 个衍射点经里特沃尔德法拟合修正后，所得的结果 $a = 16.0475(4)$ Å，$b = 4.6094(1)$ Å，$c = 11.7397(3)$ Å，$\beta = 109.336(1)°$，其原子参数和温度因子见表 7.12，加权剩余方差因子 R_{WP} 为 6.66%，图 7.22 是 p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 的晶体结构示意图.

表 7.12　p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 晶体结构原子参数

原　子	x	y	z	U_{iso}/Å^2
Br	0.0620(1)	0.0677(4)	0.1879(2)	0.075(1)
C1	0.153(1)	0.299(2)	0.162(1)	0.037(2)
C2	0.134(1)	0.420(2)	0.049(1)	0.037(2)
C3	0.200(1)	0.598(3)	0.032(1)	0.037(2)
C4	0.279(1)	0.637(3)	0.125(1)	0.037(2)
C5	0.294(1)	0.521(3)	0.239(1)	0.037(2)
C6	0.228(1)	0.348(3)	0.259(1)	0.037(2)
C7	0.351(1)	0.829(3)	0.110(1)	0.037(2)
C8	0.419(1)	0.669(2)	0.072(1)	0.037(2)
O1	0.496(1)	0.729(2)	0.102(1)	0.091(3)
O2	0.396(1)	0.484(2)	0.009(1)	0.091(3)
H21	0.066(1)	0.449(9)	−0.007(3)	0.05
H51	0.358(2)	0.529(9)	0.307(3)	0.05
H31	0.186(2)	0.703(9)	−0.055(3)	0.05
H61	0.245(2)	0.205(9)	0.336(3)	0.05
H71	0.385(2)	0.928(7)	0.197(2)	0.05
H72	0.322(2)	0.994(5)	0.045(3)	0.05

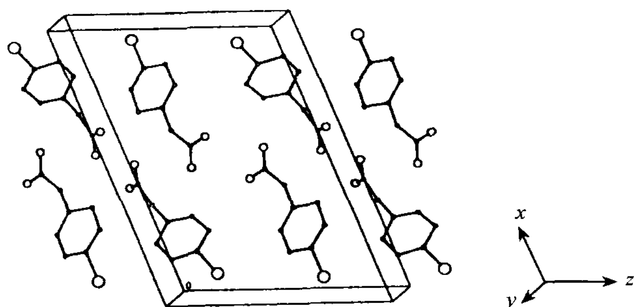


图 7.22　p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 晶体结构示意图

大圆圈为溴，中圆圈为氧，小黑点为碳，氢在图中未标出

从上述的例子中可见，蒙特-卡洛法比较适用于分子基团排列已经知道的有机化合物晶体结构的测定. 对于某一基团只需拟合出其中某一原子，特别是重原子的位置，基团中其他原子的位置就容易推论确定. 有机化合物晶体结构中每单胞

所含的原子数目虽然比较多,实际上只需拟合出一些关键原子的位置,整个基团的其他原子位置,也就不难确定. 这样也就大大地减少了计算量,而获得了满意的结果. Tremayne 等人用蒙特-卡洛法测定了一系列有机化合物的晶体结构. 例如:

(1)甲基芴(methylfluorene, $C_6H_4CH_2C_6H_3CH_3$)晶体结构的测定[63]. 甲基芴属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=14.2784$Å,$b=5.6907$Å,$c=12.3623$Å,$\beta=95.08°$,单胞体积 $V=1000.54$Å^3 用蒙特-卡洛法解出了非对称单位中所含的非氢原子,14 个碳原子(42 个原子参数)的位置.

(2)红荧光素(red fluorescein, $C_6H_4COOHCOC_6H_3OHC_6H_3O$)晶体结构的测定[64]. 红荧光素属正交晶系,空间群为 $Pn2_1a$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=10.4595$Å,$b=13.2191$Å,$c=10.5664$Å,单胞体积 $V=1460.97$Å^3. 用蒙特-卡洛法测定在非对称单位中所含非氢原子,包括 20 个碳原子和 5 个氧原子(75 个原子参数)的位置.

(3)2、4、6 三异丙基苯磺酰氨(2、4、6 - triisopropyl bengene sulfonamide, $C_9H_{19}C_6H_4SO_2NH_2$)晶体结构的测定[65],2、4、6 三异丙基苯磺酰氨晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=16.9600$Å,$b=8.1382$Å,$c=11.7820$Å,$\beta=104.777°$,单胞体积 $V=1572.41$Å^3,用蒙特-卡洛法测定了非对称单位中包括 1 个硫、1 个氮、2 个氧、15 个碳和 25 个氢共 44 个原子(132 个原子参数)的位置.

7.4.2 体系能量最小法用于测定晶体结构

分散的原子(离子或分子)能够结合为晶体的原因,在于它们相互结合后,使整个体系具有更低的能量. 由相互远离的气态离子或分子结合成晶体的过程中,将有一定的能量释放出来,所释放出的能量称为结合能或称点阵能(lattice energy). 点阵能的表达式见式 2.9 ~ 2.12,体系的内能与晶体的体积有关,改变体积则需改变外部压力. 基于全部点阵能精确计算,体系能量最小化方法有可能模拟复杂无机化合物精细的结构图像.

点阵能最小化方法测定晶体结构,首先根据粉末衍射法测得点阵常数即单胞体积以及化合式和密度,产生随机的原子(离子或分子)分布,应用简化二体位能模型,初始阶段模拟退火的目的在于确定模拟体系各组分合理的随机排列,在这一阶段忽略了长程库仑相互作用. 继而进行在单胞尺寸不变的情况下,相关原子配位的点阵能最小化的计算,一直至稳定的最小值获得为止. 随后再计算恒定压力点阵能最小的平衡单胞尺寸. 这两个系列的计算都可应用 METAPOCS 程序[66],这一程序可完成短程序项实空间的计算和库仑项Ewald求和的全点阵能计算.

例一 参考文献[56]中所用能量最小法在实验测定的单胞体积内,从随机原

子分布开始模拟了 TiO_2 金红石型的精确的晶体结构，它与已知的实验结果相一致. TiO_2 金红石型结构每单胞含 2 个化合式单位. 在模拟盒中取 6 个离子（2 个 Ti^{4+} 和 4 个 O^{2-}）应用 50 种随机初始组合按上述方法进行模拟. 当应用壳模型（shell model）时，等于用 36 个变量进行最小化. 壳模型是将原子核中的每一个核子近似地看作是，在一个包含强自旋 - 轨道偶合作用势的平均场中独立运动的模型. 对于接近球形的原子核，这个平均场可以认为是球形对称的. 在模拟过程没有应用对称性，在 50 种随机初始组合模型中，其中尝试的 41 种都可以得到密度接近实验值的金红石结构；6 种结果的点阵能偏高，且计算的密度偏低，从能量和单胞体积的观点，很容易将其弃舍；另外 3 种初始组合模型产生比金红石结构本身稍高的点阵能，稍低的密度和反常高的单胞体积，也可将其弃舍. 在初始随机组合的模型中，存在有被弃舍的模型表明，所用的点阵位能模型可能产生远离平衡Ti-O几何的不符合实际的点阵能.

图 7.23 是金红石型 TiO_2 结构能量最小的过程. 图 7.23（a）为 Ti 和 O 离子初始排列，图 7.23（b）是用 METAPOCS 程序 Newton Raphson 方法 90 次能量最小化后的结构. 图 7.23（c）是能量最小的结构，它是金红石 TiO_2 的精确结构.

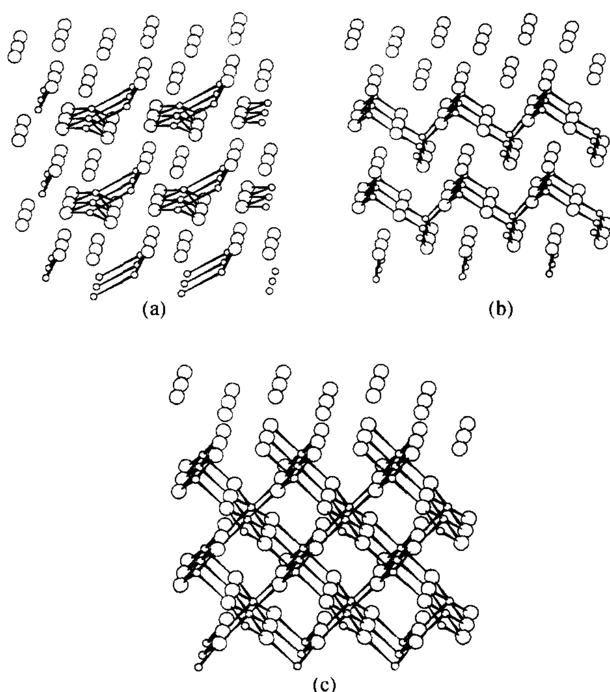


图 7.23　能量最小化法模拟金红石型 TiO_2 晶体结构过程

小圆圈为钛，大圆圈为氧（a）TiO_2 结构的初始离子排列；（b）最小化进行 90 次后的 TiO_2 结构；（c）最小化法最后模拟的 TiO_2 晶体结构

例二 硅沸石从理想正交相用最小能量法模拟成功地获得低温下畸变的单斜相[67]. 硅沸石的高温相属正交晶系[68],空间群为 *Pnma*,点阵常数 $a = 20.07$Å, $b = 19.92$Å, $c = 13.42$Å,单胞体积 $V = 5365$Å^3, Si—O 键长为 1.52 ~ 1.67Å(平均为 1.59Å),O—Si—O 键角为 97.5° ~ 129.0°,Si—O—Si 的键角为 142.6° ~ 175.0°(平均为 155°). 所用的原子间位能是根据 α 石英晶体结构、弹性、介电等性质经拟合而来. 模型包括两方面:O—Si—O 基团调谐键弯曲位能和"核和壳"位能计算氧的极化能力. 能量最小化是用 Newton-Raphson 方法完成的. 正交结构作为初始组合模型,无限重复单胞的组分为 $Si_{96}O_{192}$. 计算的第一阶段保持体积最小,在试验的单胞尺寸内,让原子弛豫到最小能量位置. 这一位置的点阵能为 −12407 kJ/mol ·SiO_2. 在第二阶段加进晶体点阵常数的弛豫,能量稍有下降,其最后点阵能为 −12408kJ/mol ·SiO_2. 伴随着单胞尺寸的调整,轴间角发生了变化,$\alpha = 90.803°$,其他两个轴间角仍为 90°. 即模拟的结果,在低温硅沸石由正交晶系畸变为单斜晶系,其点阵常数为 $a = 19.986$Å, $b = 19.747$Å, $c = 13.324$Å, $\alpha = 90.803°$, $\beta = \gamma = 90°$. 单胞体积 V 缩小为 5298Å^3, Si—O 键长为 1.595 ~ 1.608Å(平均为 1.601Å). O—Si—O 键角为 106.3° ~ 115.0°, Si—O—Si 的键角为 143.2° ~ 157.9°(平均为 148.8°),与实验测得结构的结果相符合[69]. 高 Si 的 ZSM − 5 沸石经 X 射线衍射和核磁共振研究也观察到在 300 ~ 350K 从高温正交相(空间群为 *Pnma*)转变为低温的单斜相[70—73]的现象.

上述的模拟计算工作是 0K 的结果,单胞尺寸稍略变小;模拟所得的单斜相不是由于杂质引起的,而是由于氧离子被极化的结果. 当用刚球离子模型进行模拟计算时,单胞仍然保持为正交对称性.

例三 在参考文献[74]中,应用体系点阵能最小化的方法解释了 β 沸石两种多型体交互生长的现象. Newsam 等人[75]曾用电子显微镜、X 射线衍射和原子间距最小二乘方法模拟技术,研究 β 沸石多型性和相互生长问题,观察到由于层状分子的不同堆积形式,形成了 A、B、C 三种多型体,及其 A、B 两种多型体的大约等量的交互生长和大量无序堆积. A、B、C 三种多型体的点阵常数见表 7.13.

表 7.13 β 沸石晶体点阵常数和点阵能最小化模拟计算结果

β 沸石多型体		点阵常数				点阵能模拟计算结果/kJ/mol · SiO_2			
						初始结构模型(1)		点阵能最小化最终结果	
		a/Å	b/Å	c/Å	γ/(°)	体积不变	压力不变	体积不变	压力不变
A	实验(2)	12.66	12.66	26.41	120	−11867.3	−11867.3	−11935.8	−11938.7
	计算(3)	12.8	12.8	26.9	120				
B	实验(2)	17.90	17.90	14.33	114.80	−11847.0	−11847.0	−11935.8	−11938.7
	计算(3)	18.19	18.19	14.66	113.44				
C	实验(2)	12.8	12.8	13.0	90	−11838.4	−11838.4	−11930.0	−11934.8
	计算(3)	13.0	13.0	13.3	90				

(1)利用 Newsam 等的结构模型[75];(2)实验数据取自 Newsam 等人的实验结果[75];(3)点阵能最小化后所得的结果[74].

点阵能最小化的模拟计算用 METAPOCS 程序[66],应用与上述例二相同的方法计算结果见表 7.13,点阵常数计算结果与实验结果相差不超过 2.5%. 对于多型体 A,点阵能最小化模拟计算的结构与实验结果无明显差别,对于多体型 B,计算的结果少量偏离 Newsam 等人的模型,它主要涉及结构中的五元环. 在 Newsam 等人的模型中,Si—O—Si 桥是非直线性的,但点阵能最小化计算结果为直线性结构,而计算结果与参考文献[68]的结果相一致. 对于多型体 C,Newsam 等人认为可能是稳定的,但多型体 C 计算的点阵能约比多型体 A 和 B 小 5 kJ/mol · SiO_2(见表 7.13),所以多型体 C 不是很稳定的. 但由于点阵能相差不算太大,在不同的合成条件下,有可能被成功合成. 多型体 A 与 B 的点阵能相同,这可满意地解释了多型体 A 与 B 等量交互生长的实验现象.

7.4.3　金属氧化物结构中金属离子位置的计算机模拟[76]

金属氧化物或其他离子化合物结构可用围绕阳离子的配位多面体来描述,并可用规则多面体构筑晶体结构的骨架,例如硅酸盐结构. 然而许多阳离子具有可变的配位数和不规则的配位多面体形状,以降低点阵能,使结构模拟复杂化. 离子间全部相互作用的平衡趋于最近邻短的 d(M—O)距离(M 为金属阳离子)和长的阳 - 阳离子的最短距离 d(M—M),除了发生金属键合外,通常 $d(\text{M—M}) > 2r(\text{M}^{n+})$,$d$(M—M)取决于 M—M 间的排斥力和阳离子与近邻阴离子相互作用的吸力之间的平衡. 把阳离子看成是半径为 d(M—M)/2,按密积方式排列的球体. 对于简单的结构,满足 d(M—M)值,并符合晶体对称性和晶胞尺寸的阳离子排列方式可能只有少数几种. 假设阳离子是产生衍射强度的主要部分,则 X 射线图谱的模型计算结果和实验观察值的比较,就可以判断阳离子排列是否正确. 进一步模拟或根据晶体学方法确定氧原子的位置.

这一方法的优点在于只考虑阳离子的位置,其他方法多半都需要考虑阳离子和阴离子两者的位置. 它从随机初始模型,通过约束最小二乘方法修正,达到满足上述标准的阳离子排列模型. 约束原子间距离(r),用加权最小二乘方法修正时,常用的函数为 $D(r) = \frac{1}{\sigma^2}(r - r_0)^2$,式中 r_0 为目标距离,σ 是 r_0 的标准偏差. 这个关系式初略近似于化学键位能,所以当修正的最后阶段,在结构的布局已经知道的情况下,它是适用的. 但当只限制全部原子对之间的最小距离,它是不适用的. 对于这种情况,则需要用类刚球位能的函数:$E(r) = (r_+/r)^{12}(r - r_+)^2$. 其中 r_+ 为阳 - 阳离子间距 d(M—M)的假设值. 通过选择任意的阳离子位置,在单胞中每个阳离子某一大半径内(约 7Å),全部阳离子之间建立 E 约束,运行约束全矩阵最小二乘方法位置的修正,可以很容易产生可能的阳离子排列. 所产生的阳离子位置取决于初始的组合模型,所以对不同的初始模型,这样的操作必须进行若干次,以便找到

全部可能的阳离子位置组合. 从中抽选符合阳离子对称位置的正确结构模型.

应用 CRYSTALS 程序[77]产生约束和修正初始模型,能够比较快地得到试探性的阳离子排列. 用 LAZY PULVERIX 程序[78]模拟 X 射线衍射图谱,并与实验结果加以比较以确定所得结果的取舍.

例如:$La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的测定[76]. X 射线粉末衍射收集了 $2\theta = 10° \sim 90°$的数据,经指标化,它属四方晶系,点阵常数 $a = 6.703Å$,$c = 5.630Å$,单胞体积 $V = 252.96Å^3$,每单胞的化合式单位为 2,即每单胞含 4La,4Pd 和 10 氧. 对(00l)晶面指数只观察到 $l = 2n$ 衍射线,可能的空间群为 $P4_222$,$P4_2/m$ 和 $P4_2$. 首先假设 $La_2Pd_2O_5$ 空间群为 $P4_222$,即其劳埃群为$4/mmm$. 从实验观察到的衍射线中,取 57 条积分衍射强度转算为$|F_0|^2$,构画 Patterson 图,在($x\ y\ 0$)和$\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$面上出现高密度电子云,但在$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$或$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$位置没有 Harker 峰,这一分析结果说明 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的空间群不属于 $P4_222$. 它是由于(hkl)和(khl)衍射位置相同,但衍射线强度不能均分所导致的结果,这说明 $La_2Pd_2O_5$ 晶体的空间群应属于$4/m$劳埃群,即属于 $P4_2/m$ 或 $P4_2$. 继而,参考文献[76]以空间群 $P4_2/m$ 为基础,计算模拟阳离子 La 和 Pd 的位置. 让 La 和 Pd 离子随机放置在($x\ y\ 0$)平面,根据若干个 La 和 Pd 氧化物的阳-阳离子间的最小距离,设定 La—La,La—Pd 和 Pd—Pd 的 r_+值分别为 3.7Å,3.3Å 和 2.8Å 作为 E 约束. 修正了 La 和 Pd 在 $P4_2/m$ 空间群中 4 个原子参数,导致了晶体结构中阳离子位置的稳定解. 从观察到的 106 条单一衍射线中选取 63 条衍射强度可均分的衍射线修正了氧离子的位置. 所得原子参数见表 7.14.

表 7.14 空间群为 $P4_2/m$ 的 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的原子参数

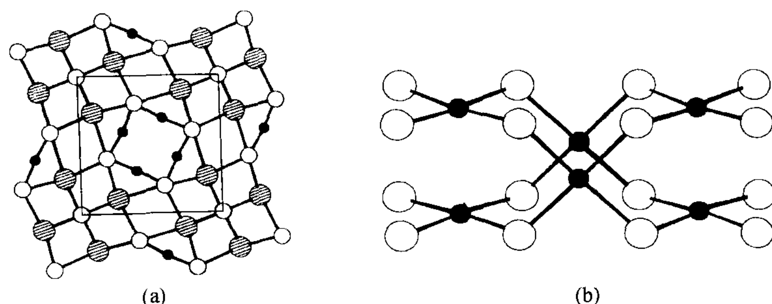
原子	等效点系	x	y	z
La	4(j)	0.2648(4)	0.1080(6)	0
		0.25(1)M	0.12(1)M	
Pd	4(j)	0.3099(6)	0.5951(6)	0
		0.33(1)M	0.61(1)M	
O(1)	8(k)	0.198(3)	0.402(3)	0.255(3)
O(2)	2(e)	0	0	$\frac{1}{4}$

注:原子参数后括号中的数字为标准偏差,La、Pd 原子参数第二行 M 标示的是模拟阳离子所得的参数.

四方 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构沿 z 轴投影图见图 7.24(a),PdO_4 四配位双键平行于 z 轴的示意图见图 7.24(b). 阳离子-氧离子的键长,阳离子-阳离子以及氧-氧离子的短间距见表 7.15.

从表 7.15 可见,La—La 离子间最短的距离为 3.47Å,与设定的 d(La—La)

3.7Å,相差仅为0.23Å,计算机模拟阳离子位置的方法可作为通常晶体结构分析的辅助方法. 它可用于模拟配位化合物,小分子晶体,以及含有任何近似刚球基团化合物的晶体结构.



(a)　　　　(b)

图 7.24　四方晶系 $La_2Pd_2O_5$ 的晶体结构示意图
(a)沿 z 轴投影;(b)平行于 z 轴的 PdO_4 四配位双键
黑实圆圈为 Pd 离子,斜影圈为 La 离子,空圆圈为氧离子.

表 7.15　$La_2Pd_2O_5$ 结构中不同离子间的距离

阳 - 阴离子间距/Å	阳 - 阳离子间距/Å	阴 - 阴离子间距/Å
La - O(1)　2.48 ×2	La—La　3.470 ×1	O(1) - O(1)　2.76 ×1
La - O(1)　2.64 ×2	La—La　3.834 ×1	O(1) - O(1)　2.87 ×1
La - O(1)　2.69 ×2	La—La　3.908 ×4	O(2) - O(2)　2.815 ×2
La - O(2)　2.378 ×2	La—Pd　3.261 ×2	
Pd - O(1)　2.05 ×2	La—Pd　3.279 ×1	
Pd - O(1)　2.07 ×2	La—Pd　3.477 ×1	
	Pd—Pd　3.850 ×1	
	Pd—Pd　3.462 ×4	

7.4.4　分子动力学方法模拟晶体结构

分子动力学是研究分子所受的力和在力的作用下发生运动的各种物理因素,如力、质量、动能、能量、角动量等、……之间的关系. 基于动力学的基本原理,可以根据系统当时状态,以及内部各部分间的相互作用和系统与它的周围环境之间的相互作用来预言随之发生的运动. 参考文献[58]中根据粉末衍射数据里特沃尔德法修正 Na-沸石 Y 的骨架结构,以分子动力学方法为辅助手段模拟了 1,4 双溴丁烷分子的重原子 Br 在沸石多孔系统中分布的位置.

Na-沸石 Y 试样(SiO_2/Al_2O_3 =4.74)用波长为 1.00010Å 的同步辐射高分辨粉末衍射仪收集了室温和 40K,2θ 为 3°~63°范围,每步 0.01°的阶梯扫描的衍射数据. 指标化结果属立方晶系,空间群为 $Fd3m$,点阵常数 a =24.889Å. 以参考文献[79]中报道的沸石结构为初始模型,用里特沃尔德法、GSAS 程序[80]修正了

Na－沸石 Y的晶体结构,所得结果见表 7.16.

表 7.16 Na-沸石 Y 试样的原子参数 Rietveld 法修正结果

原 子	等效点系		RT	40 K
Si/Al	192(i)	x	0.12496(21)	0.1242(19)
		y	0.94518(18)	0.9452(19)
		z	0.03604(19)	0.0364(20)
		U(Å^2)	0.015(3)	0.029(4)
O(1)	96(g)	$x=y$	0.1063(3)	0.107(4)
		z	0.0	0.0
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(2)	96(g)	$x=y$	0.2506(3)	0.250(4)
		z	0.1395(4)	0.145(5)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(3)	96(g)	$x=y$	0.1760(3)	0.176(4)
		z	0.9671(5)	0.970(6)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(4)	96(g)	$x=y$	0.1784(3)	0.180(4)
		z	0.3204(5)	0.320(6)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
Na(II)	32(e)	$x=y=z$	0.23467(30)	0.2341(29)
		Occup.	32	32
		U(Å^2)	0.031(3)	0.026(5)
Na(I′)	32(e)	$x=y=z$	0.0493(4)	0.052(5)
		Occup.	22.6(7)	21.0(8)
		U(Å^2)	0.031(3)	0.026(5)
Br 1	96(g)	$x=y$	0.273(8)	0.268(30)
		z	0.362(13)	0.35(4)
		Occup.	0.7(3)	1.2(5)
		U(Å^2)	0.02^a	0.02^a
Br 2,3	96(g)	$x=y$		0.33(3),0.32(3)
		z		0.57(4),0.28(4)
		Occup.		1.7(4),2.0(5)
		U(Å^2)		0.02^a,0.02^a

注: Occup. 为在该等效点系占有原子数,Si/Al 和 O 原子占满该等效点;
a 非修正的原子均方偏移 U 值.

仅靠粉末衍射数据所直接提供的吸附分子构型的信息是有限的,基于这个原因,用分子动力学方法作为辅助手段,模拟吸附分子 1,4－双溴丁烷分子在沸石管道中的占位. 由于 Na(Ⅱ)所占的等效点系完全占满(见表 7.16),在超笼(super-cage)中分子的周围环境被严格确定,因此这个系统适合于进行分子动力学模拟. 为计算力场,吸附分子中每个原子的局域电荷用半经验的 MNDO 方法估算[81],所得结果见表 7.17.

表 7.17　用于分子动力学模拟的 1,4 双溴丁烷分子的原子电荷

原子	电荷	原子	电荷
Br1 = Br2	-0.1358	H11 = H12	0.0347
C1	0.0402	H21 = H22	0.0236
C2	-0.0210		

Na^+离子的局域电荷假设为 +1,同时被相等的 6 个近邻骨架的氧离子所中和. 骨架内、分子内和骨架 - 分子间的原子间位能可从 DISCOVER 程序[82]中得到. 该程序编码并可全部用于模拟计算. 首先,仅用没有周期边界条件的一个超笼进行模拟,当分子动力学运算时,骨架和 Na(Ⅱ)位置的4 个 Na^+离子固定. Na^+离子的位置取自实验的结果,每一次分子动力学运算运行 10,000 步,1fs 时间间隔. 当允许全部吸附分子可以运动时,从能量最小位置开始,初始在高温(1200K)下分子动力学模拟表明,两个 Br 在离 Na^+离子 3 ~ 5Å 的短距离内大范围游动. 当冷却至 400K,其中一个溴原子固定在离 Na^+离子约 3Å 的位置,但它保留在等效点系意义明确的小范围内. 1,4 双溴丁烷分子另一端的第二个溴原子是很活动的,并保持与其中的一个阳离子相距约 3 ~ 5Å. 但由于第一个溴原子的定位,限制了它的移动. 在 40K 时,模拟的结果表明,两个 Br 原子占据接近于[111]轴的同样的等效点系 96(g),每个 Br 原子离 Na(Ⅱ)等效点系的阳离子约 3Å. 40K 和室温的傅里叶分析所得的结果与分子动力学模拟的结果相一致.

7.4.5　模拟退火法测定晶体结构[57]

沸石及其相关材料的构架结构(framework structure)多半是由 TO_4(T = Si 或 Al)四面体联接而成. X 射线粉末衍射可以测定它们的晶胞参数和一些对称性信息,化学分析和吸附实验可导出单胞中构架四面体的数目 n_T 和粗略孔径. 但是由于合成的分子筛几乎都是微晶的,用通常的衍射方法测定其晶体结构受到限制,测定构架结构的传统方法主要依靠构筑物理模型. 模拟退火(simulated annealing)法的粗略 T 原子的位置从单胞尺寸和对称性推导而得,而 n_T 值由计算机模拟. 根据基于 T—T 间距,T—T—T 夹角和第一近邻 T 原子数目的价值函数(cast function). 对于初始随机的 T 原子分布,用 Monte-Carlo 法模拟退火优化体系能量最低的 T 原子位置. 模拟退火法实质上就是能量最低法和蒙特 - 卡洛法的结合.

模拟退火法定义体系中某一 T 原子构型总能量为全部独立 T 原子能量的总和. T 原子能量基于 T—T 间距,T—T—T 夹角,第一近邻数 N_1,以及当 T 原子可能占据对称元素位置时,还原为初始 T 原子的对称操作数目计算而得.

图 7.25 是相对能量分别随 T—T 原子间距(a),T—T—T 夹角(b)和对称相关两个原子汇合距离(c)的关系. 图 7.25(a)和(b)的 T—T 原子间距和 T—T—T 原子间夹角的能量函数关系,是根据大量已知的沸石构架结构通过平滑放样函数拟

合到玻尔兹曼平衡所得的结果. 图7.25只显示出中心部分,T—T间距为0和5Å时,其线性外推能量(相对单位)分别为1000和0. T—T—T夹角为0和180°时,其外推能量(相对单位)分别为5000和0. 只有当两个T原子间距小于某一最小限定值,对称相关的两个原子对体系总能量才有贡献. T的第一近邻(典型的近邻间距在3.7Å半径以内)的配位数为0,1,2,3,4,5,6个T原子时,对体系总能量(相对单位)的贡献分别设定为1000,800,600,300,0,300和600.

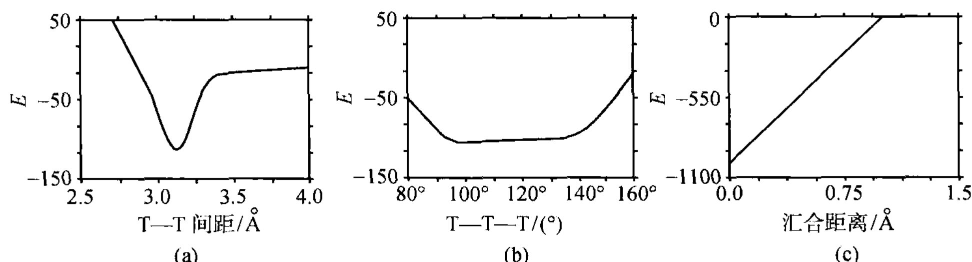


图7.25 T—T原子间距(a)、T—T—T夹角(b)和对称相关的两个T原子汇合距离(c)与体系相对能量E的关系

模拟退火法优化后,可能产生多个低能量的四配位构型的T原子位置(典型情况每一轮产生2~20个). 应将其保留,并用分子图像分析方法作进一步评估,或在构架结构中的T—T原子的中间位置加上氧原子,用距离最小二乘方法(distance least-squares, DLS)优化氧原子位置,以及X射线粉末衍射图谱模拟确定合适的结构模型. 参考文献[57]用模拟退火法测定了原是结构未知的属六角晶系,空间群为$P6/mmm$,点阵常数$a=18.4$Å,$c=7.5$Å的硅酸锂镓沸石的晶体结构.

§7.5 粉末衍射测定晶体结构的最大熵法

在科学研究工作中常常是根据所测得的实验数据和给定的条件或假设,用以求解导致所观察现象的原因,这种求解情况称为"逆问题". 但是由于实验数据的不完全,或存在测量误差,或既不完全又存在测量误差,以及假设的不尽符合实际,导致所求的解在存在性,唯一性和稳定性方面的不确定性.

通常可以把实验数据和给定条件或假设看作信息论中对解的某些信息,所求的解可以认为是一种信息源. 在根据部分已知的信息来推论信息源时,可用最大熵原理. 它是应用具有最大熵的概率分布来描述,从所有可能的解中选择熵最大的解. 最大熵方法获得的解符合第一原理,即在数据不完全的情况下,解必须和已知数据吻合,对未知部分只作最少的假设. 由于最大熵的解仅依赖客观的测量数据,最大限度地摒弃了人为添加的条件或假设,因此它是最超然、最客观和最可能

真实的解.

由于计算机技术和软件的发展和完善,只依据粉末衍射数据,应用最大熵法测定晶体结构,无须分离粉末衍射图谱重叠峰成为可能. 因此,20 世纪 90 年代最大熵法开始在粉末衍射结构分析中得到应用,例如参考文献[83]~[88],国内也有综述文章[89]对信息熵与最大熵原理,晶体结构分析中的最大熵问题,相角问题等加以介绍. 本节仅就最大熵的原理,在 X 射线粉末中的应用等有关问题加以简要的叙述.

7.5.1　最大熵法原理

1948 年 Shannon 创立信息论时[90],找到一个唯一的量来量度信息源的不确定性. 这个量与热力学和统计力学中的熵在数学形式上和物理意义上都相似,称为"Shannon"熵或信息熵. 粉末衍射晶体结构最大熵测定法中的熵就是信息熵.

如果对一个离散信息源 X 只有部分知识,即信息源具有不确定性,可用分布概率 P_K 来描述,P_K 为 X 值取 X_K 的概率,且 P_K 为归一化的,如果信息源不确定性 N 满足下列 3 个条件:

(1) $N(P_1,P_2,\cdots,P_n)$ 是 $P_K(K=1,2,\cdots,n)$ 的连续函数.

(2) 如果所有 P_K 相等,$P_K=1/n$,则 $N(1/n,\cdots,n/n)$ 是 n 的单调递增函数,即 N 随信息源的不确定度的增加而增加.

(3) 满足可加性,即信息源的不确定度与实验步骤无关.

Shannon 证明了满足上述条件的 N 具有唯一的形式:

$$N(P_1,P_2,\cdots,P_n) = -c\sum_{K=1}^{n} P_K \ln P_K \tag{7.11}$$

常数 c 取决于所用的单位,通常取 $c=1$,则式(7.11)所定义的 N 即为信息熵 S,它是信息源不确定性的量度.

$$S(P_1,P_2,\cdots,P_n) = -\sum_{K=1}^{N} P_K \ln(P_K/Q_K) \tag{7.12}$$

对于连续信息源

$$S(P(x)) = -\int_V P(x)\ln[P(x)/Q(x)]\,\mathrm{d}x \tag{7.13}$$

式(7.12)中的 Q_K 是先验推测的估计值,可假定是平滑的,$Q_K=1/n$. 若对解的性质有所理解(即所谓先验知识),式(7.13)中的 $Q(x)$ 取为先验概率分布,$Q(x)=1/V$.

应用最大熵法研究实际问题,关键是建立该问题所相应的合适的最大熵问题,即考虑解的存在性,唯一性和稳定性. 最大熵原理指出,在所有可能的解中,应该选择其熵最大的解. 所谓最大熵问题就是在已知信息的约束下,求信息熵的最

大值.

7.5.2 晶体结构分析中的最大熵问题

X 射线晶体结构分析是一种典型的逆问题,即从 X 射线衍射所得的实验数据用来构筑三维的晶体结构,20 世纪 80 年代初,最大熵法被用于 X 射线单晶结构分析[91~93],随后对最大熵法测定晶体结构的理论、算法、计算机程序及实验应用进行了系统的研究[94~100],20 世纪 90 年代初最大熵法推广到粉末衍射法晶体结构分析方面的应用[83~89].

在晶体结构分析中,若用连续的电子密度函数 $\rho(x)$ 代替一个个分立的原子,则结构因子 $F(\mathrm{H})$ 可用式(7.14)表示. H 代表(hkl)衍射面指数,x 为原子在晶胞中的分数坐标(xyz)

$$F(\mathrm{H}) = \int_V \rho(x)\exp(2\pi i\mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3x \tag{7.14a}$$

$$\rho(x) = V^{-1}\sum_{\mathrm{H}} F(\mathrm{H})\exp(-2\pi i\mathrm{H}\cdot x) \tag{7.14b}$$

式(7.14a)和式(7.14b)是电子密度函数 $\rho(x)$ 和结构因子 $F(\mathrm{H})$ 之间的关系式,它们互为 Fourier 变换. 式(7.14b)中的 $\sum_{\mathrm{H}}$ 为对所有 H 求和.

在 X 射线晶体学中,单位结构因数 $U(\mathrm{H})$ 定义为 $U(\mathrm{H}) = F(\mathrm{H})/F(0)$. $F(0)$ 为(0 0 0)衍射的结构因数,其数值等于一个晶胞内的总电子数. 将晶体结构看成是全同散射中心(电子)在晶胞中的某种分布,设 $q(x)$ 为电子在 x 位置的概率密度,则有:

$$U(\mathrm{H}) = \int_V q(x)\exp(2\pi i\mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3x \tag{7.15}$$

$$q(x) = V^{-1}\sum_{\mathrm{H}} U(\mathrm{H})\exp(-2\pi i\mathrm{H}\cdot x) \tag{7.16a}$$

$$= V^{-1}\left[1 + 2\sum_{\mathrm{H}}{}'\,|U(\mathrm{H})|\cos(2\pi\mathrm{H}\cdot x - \varphi(\mathrm{H}))\right] \tag{7.16b}$$

根据 Friedel 定理,$U(\mathrm{H}) = U(-\mathrm{H})$,式(7.16b)中的 $\sum_{\mathrm{H}}{}'$ 仅对倒易空间中不含原点的半空间求和. $\varphi(\mathrm{H})$ 为 H 衍射的相角.

在 X 射线衍射实验工作中,所测定的量是衍射强度,即可测定的是 $|F(\mathrm{H})|^2 = F(\mathrm{H})F^*(\mathrm{H})$,相角的信息丢失了. $|F(\mathrm{H})|^2$ 是与散射密度自相关的 Patterson 函数 $P(x)$(晶体结构的原子间矢量图)的傅里叶分量.

$$|F(\mathrm{H})|^2 = \frac{1}{2}\int_V P(x)\cos(2\pi\mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3x \tag{7.17}$$

在粉末衍射实验中,一些衍射线可能重叠,一般情况下,测量的观察值 G_i 用式(7.18)表示

$$G_i = \sum_{n=1}^{N} J(\mathrm{H}_n) |F(\mathrm{H}_n)|^2$$

$$= \int_V P(x) \left[\sum_{n=1}^{N} \left\{ \sum_{j=1}^{J} \cos(2\pi \mathrm{H}_{nj} \cdot x) \right\} \right] \mathrm{d}^3 x \tag{7.18}$$

式中 J 是对称等效衍射的数目，虽然观察值不再是任何有价值函数的傅里叶系数，然而式(7.18)仍然是线性的，假如帕特森图可被分割为 N_P 块，G_i 可用式(7.19)表示

$$G_i = \sum_{K=1}^{N_P} R_{iK} P_K (i = 1, 2, \cdots, N_{\mathrm{obs}}) \tag{7.19}$$

系数 R_{iK} 相当于式(7.18)方括号内的量，帕特森熵是求式(7.12)或(7.13)极大值的最大熵问题.

在实际的工作中，由实验获得的数值总是有误差，若要求解满足严格的约束条件式(7.15)，将可能导致最大熵问题无解. 解决的方法是使用比较宽松的约束条件

$$X^2 = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{obs}}} \frac{1}{\sigma^2} (D_i - G_i)^2 = N_{\mathrm{obs}} \tag{7.20}$$

式(7.20)中的 D_i 是实验观察值，σ 为观察值的标准偏差，X^2 分布的期望值为数据点的个数. 如果所有衍射 H 的相角为已知的，式(7.20)作为约束条件最大熵问题，所求的解存在，且是唯一的，如果 H 的相角为未知的，用 $|D_i|$ 和 $|G_i|$ 代替式(7.20)中的 D_i 和 G_i 则所求的解不存在，或不是唯一的.

上述最大熵算法的关系式含蓄地假设了散射强度任一位置都是正的，这个假设对 X 射线结构分析是正确的，但是对于中子衍射帕特森强度可能存在有负值. 在这种情况下，帕特森熵分为固有的正贡献和负贡献两部分，式(7.12)和(7.19)相应改写为：

$$S = \sum_{K=1}^{N_P} \left[P_K^+ \ln(P_K^+ / Q_K^+) + P_K^- \ln(P_K^- / Q_K^-) \right] \tag{7.21}$$

$$G_i = \sum_{K=1}^{N_P} R_{iK} (P_K^+ - P_K^-) \quad (i = 1, 2, \cdots, N_{\mathrm{obs}}) \tag{7.22}$$

最后阶段衍射数据三维重现是通过计算各个最大熵帕特森函数的傅里叶分量和分离重叠衍射强度来完成的.

$$|F(\mathrm{H}_n)|^2 = \frac{1}{2} \int_V P_{ME}(x) \cos(2\pi \mathrm{H}_n \cdot x) \mathrm{d}^3 x \tag{7.23}$$

7.5.3 相角问题

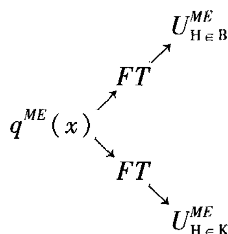
应用最大熵方法测定晶体结构时，需要知道包括结构振幅 $|F|$ 和相角 φ 的结

构因数$F(\mathrm{H}) = |F(\mathrm{H})|\exp[\mathrm{i}\varphi(\mathrm{H})]$. 然而从衍射强度中只能测得结构振幅$|F|$，相角$\varphi$很难直接从衍射数据中得到，解决的方法是给衍射线H赋于可能的相角$\varphi(\mathrm{H})$. 但所赋于的相角是否正确必须作出判断，并进行修正. 最大熵法是根据最大似然原理，求出最大熵的分布. 其具体做法如下[86]：

(1) 将衍射数据进行归一化处理，得到单位结构因数$U(\mathrm{H}) = F(\mathrm{H})/F(0)$，将所有衍射数据分为两类：非重叠峰{N}和重叠峰{O}.

(2) 在非重叠峰{N}中，选取满足通常规则和标准的衍射，定义为原点和左右对形体. 假设一些衍射线的相角为已知的，把这些衍射线作为当前的基线组{B}. {B}包括全部或部分不重叠的衍射峰($\mathrm{B}\supseteq\mathrm{N}$)，其余的衍射线作为非基线组{K}.

(3) 属于基线组{B}的衍射$\mathrm{H}(\mathrm{H}\in\mathrm{B})$用作为约束条件，求解最大熵分布$q^{ME}(x)$. $q^{ME}(x)$可重现属于基线组{B}的衍射H的振幅和相角，但不属于基线组{B}的衍射$\mathrm{H}(\mathrm{H}\notin\mathrm{B})$仍然是最超然的(maximally non-committal). 最大熵分布$q^{ME}(x)$图产生相角外推，即通过它的傅里叶变换可得基线组{B}和非基线组{K}的衍射$\mathrm{H}(\mathrm{H}\in\mathrm{B}$ 和 $\mathrm{H}\in\mathrm{K})$的单位结构因数$|U^{ME}(\mathrm{H})|$和相角$\varphi^{ME}(\mathrm{H})$.



对于基线{B}衍射H的$U^{\mathrm{obs}}(\mathrm{H})$和$U^{ME}(\mathrm{H})$的拟合是很重要的. 如果拟合不够，将降低外推的能力，但拟合过头，将出现虚假的结果，削弱了似然函数的计算，还经常引起对数似然函数增量LLG(log-likelihood gains)否定的结果. 作为拟合的量度可应用简化χ^2统计法.

$$\chi^2 = (2n_a + n_c)^{-1}\sum_{\mathrm{H}\in\mathrm{B}} g_{\mathrm{H}}^{-2}[|U_{\mathrm{H}}^{\mathrm{obs}}| - |U_{\mathrm{H}}^{ME}|]^2 \tag{7.24}$$

式(7.24)中的n_a和n_c分别为基线组中非中心衍射和中心衍射的数目，$(2n_a + n_c)$总和是自由度的总数，g_{H}是方差的量度，由四部分组成.

$$g_{\mathrm{H}}^2 = \sigma_{\mathrm{H}}^2 + p\varepsilon_{\mathrm{H}}\Sigma \tag{7.25}$$

式(7.25)中的ε_{H}是H衍射的标准的ε因子，σ_{H}^2是$|U_{\mathrm{H}}^{\mathrm{obs}}|$的估计方差，$\Sigma$为经似然函数修正的单胞中原子有效数$N_{\mathrm{eff}}$的倒数，即$\Sigma = 1/N_{\mathrm{eff}}$. p是经验常数，通常可取1，但是在粉末衍射中，由于结构本身很小，N_{eff}可能很小，则Σ将很大，在这种情况下，应调整p，以便保证满足拟合要求.

熵的最大化用指数模型完成，线搜索一直进行到$\chi^2 < 1.25$，而后用熵和约束函数两者的双立方模型进行较慢的面搜索，计算至χ^2保持为1.

一般说来，$|U_{H}^{obs}||U_{H}^{ME}|$的乘积愈大，相角的外推愈可靠，外推可属于非重叠衍射峰和重叠衍射峰两类.

（4）当基线组{B}只包括 3 或 4 条衍射线时，其外推必定是不充分的，大部分衍射线将不具有可靠的外推数值和相角，因此必须增加基线组{B}中的衍射线数目，但如果增加强衍射线到外推基线组，由于可能得到的是局部最大熵的解，而造成困难. 所以新挑选作为基线组{B}的衍射线应满足下列条件：

（i）目前最大熵分布 $q^{ME}(x)$ 知道最少的，而且未知程度大的衍射线，即$|U_{H}^{ME}|$接近于 0，因而新基线能增加较多的信息.

（ii）最小的分辨率. 因为过早地使用包括原子细节的数据，容易遗漏真实的分布.

（iii）新增加的基线，最好能增加基线组的次近邻衍射线，即新衍射线不仅能增加次近邻衍射线的数目，而且尤其能增加次近邻中具有大的或很小的单位结构因数 U 值的衍射线数目.

（iv）$|U_{H}^{obs}|$尽可能地大.

（v）尽可能地选择中心对称衍射线，因为中心对称衍射，其可能的相角是确定的.

图 7.26 示出的是相树的初始阶段，位于同一线上的每一列交点在基线组中具有相同的衍射线，但相角不同. 这些交点称为等价交点. 由于每一个交点都可进行熵的最大化，（利用基线组衍射的$|U_{H}|$及假定的相角值），并根据上述（1）~（4）产生下一组交点. 显然这样的相树将容易使计算上不易掌握. 所以应采用似然函数去删除某些相树和识别确定有希望的相树.

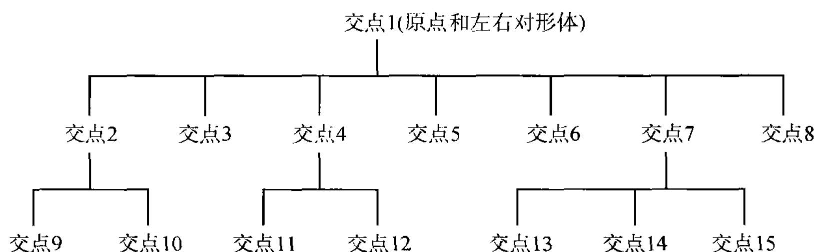


图 7.26　典型相树的初始阶段

（5）粉末法所用的似然函数的对角线形式与单晶数据相同，对基线组中新增衍射线相角的可能赋值可根据单晶结构分析中所采用的方法，详见参考文献[85，94]的叙述，这个近似法足够满足粉末法求解晶体结构.

似然函数还可以修正式（7.25）中的 Σ 参数，单胞中有效原子数 N_{eff} 取决于衍射数据的质量和分辨率. N_{eff} 随着数据分辨率和基线组数目的增加，以及外推能力的增强而增加.

保留一些最大似然函数和最大熵的交点,放弃其他的结点,假如相角确有疑问,MICE 程序还允许返回到被弃舍的交点.

(6) 对于所保留的交点,重复进行上述操作,直至全部较强的单位结构因数 U 的相角都有可信的外推值为止. 必须强调指出,最大熵分布 $q^{ME}(x)$ 不是传统意义的密度图,但从中可提取原子坐标. $q^{ME}(x)$ 被用来产生重心图,其中属于基线组 {B} 和非基线组 {K} 两系列衍射被用来确定加权的傅里叶系数,重叠峰也被包括在内.

7.5.4 应用实例

例一 参考文献[83]作为实例,用中等分辨率的中子粉末衍射仪收集金红石结构的 TiO_2 粉末衍射数据,以检验从粉末衍射数据,用最大熵法测定晶体结构的一般适用性和有效性. 金红石型 TiO_2 结构具有较高的四方对称性,空间群为 $P4_2/mnm$,点阵常数 $a=4.5929$Å,$c=2.9581$Å. 中等分辨率的衍射数据可以确保衍射线合理的重叠程度,再者对于中子衍射,氧原子为正散射中心,而钛原子为负散射中心,使实例更具代表性.

图 7.27 是 TiO_2 金红石型结构的中子衍射图谱,用两种方法:分峰后直接用傅里叶变换法和最大熵法,求解 TiO_2 晶体结构并进行比较.

在中子衍射强度归一化后,用 Pawley 提出的分峰技术[101],最小二乘方法修正拟合峰形,除了测定晶胞尺寸的布拉格衍射位置和峰宽变量外,对于相距小于半高宽(FWHM)的布拉格衍射重叠峰的衍射强度取其均分值,在 130 条衍射线丛中获得 177 条衍射线,其中不重叠的衍射线有 97 条,观察与计算的衍射图谱符合得很好,拟合优度 $\chi^2=1.371$. 如图 7.27 所示.

图 7.28(a ~ c)是根据 Pawley 峰形修正法提取的金红石型 TiO_2 的结构振幅,直接用傅里叶变换合成法所得的帕特森 x-y 截面图. 从图中明显可见,在帕特森图上清楚地存在着由于傅里叶断尾误差所引起的波动和由于布拉格重叠峰强度的错分析产生的原子间矢量峰的劈裂. 这是不可能从中得出确定可信的原子间矢量.

图 7.29 示出的是帕特森熵和拟合优度 χ^2 随迭代数的变化,从均匀分布开始,经过 64 次迭代的结果. 开始阶段熵降低,39 次迭代之后熵达到最大值,并保持稳定. 图 7.28(d, e, f)是最大熵法所得的帕特森 x-y 截面图,与直接傅里叶合成所得的图 7.28(a, b, c)相比存在明显的差别. 图 7.28(d, e, f)具有明锐的正(实线)和负(虚线)帕特森峰,它们所确定的原子间矢量位置与真实的位置十分接近,见表 7.18 所示.

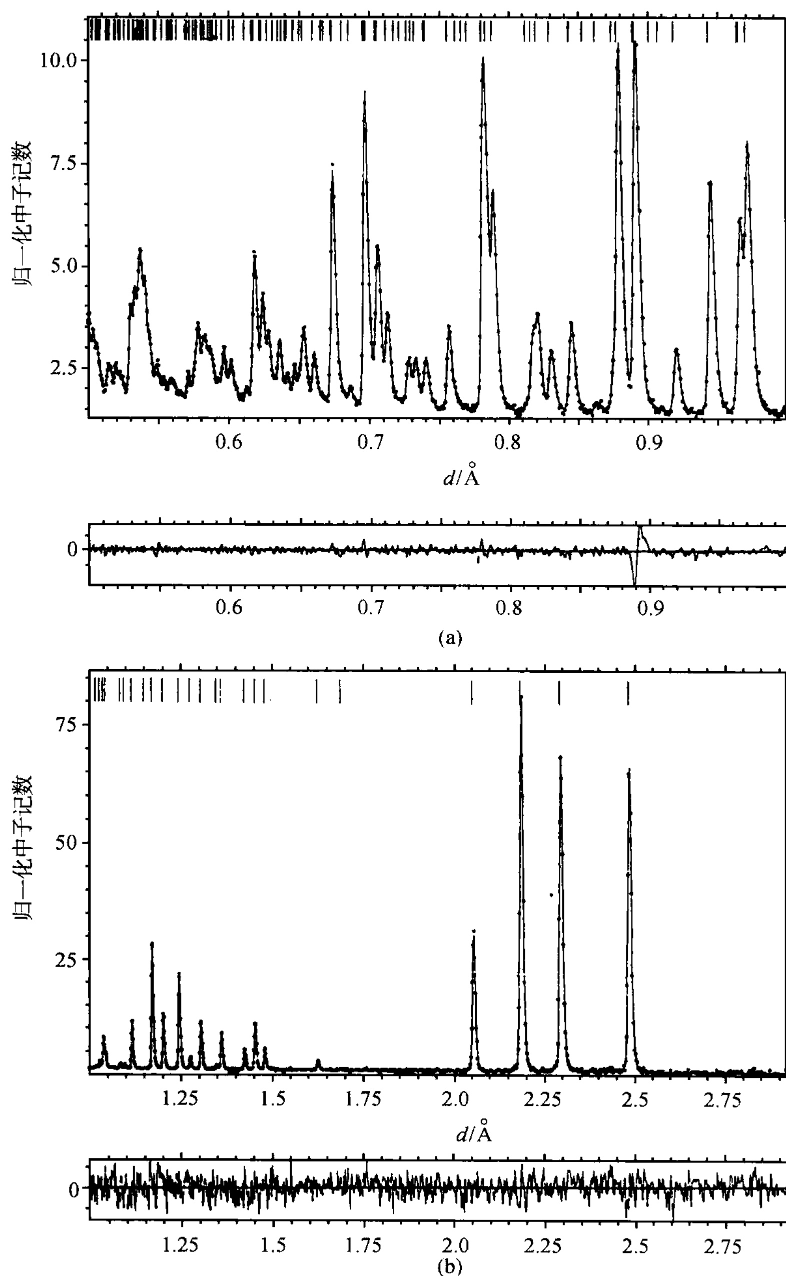


图 7.27　TiO_2 中子衍射图谱

黑点 · 为观察值，实线为计算值，面间距 d 值的范围分别为 0.5～1.0Å(a) 和 1.0～2.9Å(b)全谱目视可观察的只有 65 条衍射线，图上部竖直线为布拉格衍射位置，下部为强度的观察值与计算值的标准偏差

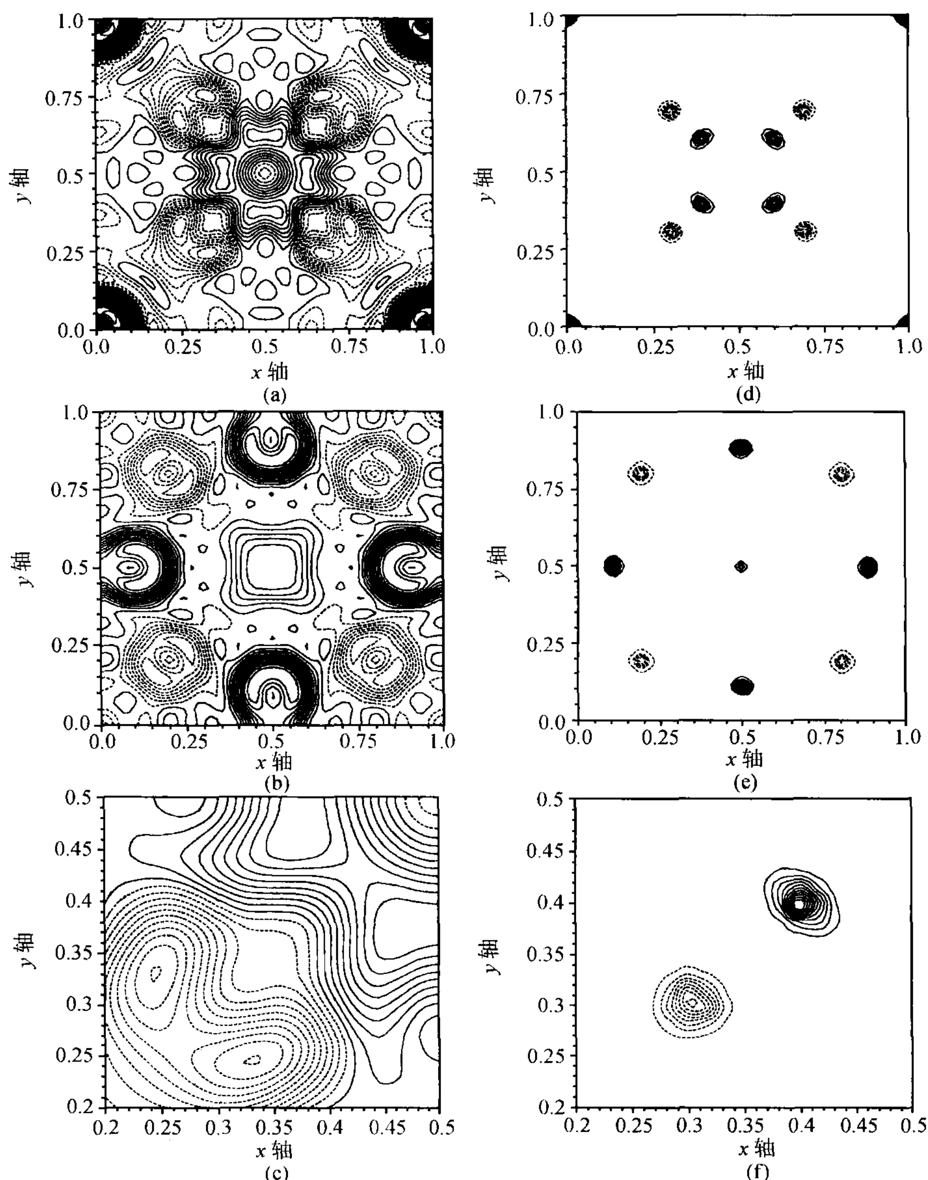


图 7.28 傅里叶变换合成和最大熵重构的 TiO_2 帕特森 x-y 截面图的比较

其中(a)$z=0$,(b)$z=\frac{1}{2}$,(c)是(a)的 $0.2<x(y)<0.5$ 部分放大的傅里叶变换合成截面图(d),(e)和(f)分别相应于(a),(b)和(c)的最大熵重构的截面图

从表 7.18 可见,最大熵帕特森图观察到的矢量位置与真实位置的典型偏差约为 $0.0015a\approx0.007$Å,这个数值比 60 等分的分辨率 $a/60\approx0.08$Å 高一个数量级,

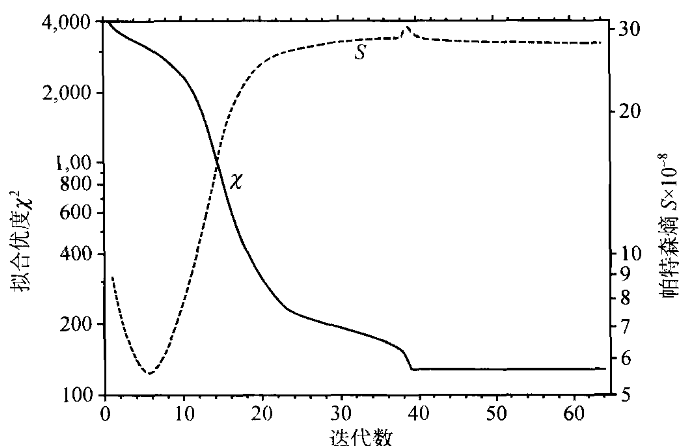


图 7.29　帕特森熵 S 和拟合优度 χ^2 随迭代数变化

（帕特森熵负值是本征固有的性质）

表 7.18　最大熵帕特森图的原子间矢量位置和强度 I 与真实位置和强度 I 的比较

	x	y	z	Δ	I (ME)	I (True)
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.671	1.147
Ti—O	0.3041	0.3041	0.0000	0.0010	-0.387	-0.399
O—O	0.3949	0.3949	0.0000	0.0064	0.325	0.337
Ti—Ti	0.5000	0.5000	0.5000	0.0000	0.166	0.118
Ti—O	0.1942	0.1942	0.50000	0.0014	-0.358	-0.399
O—O	0.5000	0.1110	0.5000	0.0014	0.667	0.673

注：Δ 为 ME 和真实原子间矢量的分数差.

比所测量的最小面间距 d(0.487Å)约小两个数量级. 从最大熵帕特森图所计算得的氧原子分数坐标为 0.3041，氧原子真实的位置为 0.3048，它们之间在误差范围内实际上是没有差别的. 此外从图 7.28(f)还可以明显地观察到氧原子热运动各向异性.

从拟合剩余方差因子 R 的比较，也可以看出最大熵算法的 R_{ME} 显著地优于重叠峰均分的傅里叶变换所得到的 R_{EQ} 的结果

$$R_{\mathrm{EQ}} = \left[\sum^{N} w(\mathrm{H})(F(\mathrm{H})_{\mathrm{EQ}} - F(\mathrm{H}))^2 / \sum^{N} w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2} = 34.0\% \tag{7.26}$$

$$R_{\mathrm{ME}} = \left[\sum^{N} w(\mathrm{H})(F(\mathrm{H})_{\mathrm{ME}} - F(\mathrm{H}))^2 / \sum^{N} w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2} = 14.1\%$$

$$R_{\mathrm{EX}} = \left[N / \sum^{N} w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2} = 6.5\%$$

其中 R_{EX} 是在统计误差基础上的预期的剩余方差 R 因子，$F(\mathrm{H})$ 是结构因数的观察值，$F(\mathrm{H})_{\mathrm{EQ}}$ 和 $F(\mathrm{H})_{\mathrm{ME}}$ 分别为强度均分法和最大熵法结构因数的计算值，N 是

$|F(H)|$的数目,$w(H)$是$|F(H)|$标准偏差均方的倒数.

例二 参考文献[87]用STOE STAD1/P高分辨德拜-谢乐型衍射仪,Ge单色器单色化的$CuK\alpha_1$辐射,覆盖2θ约6°的位敏探测器,试样$LiCF_3SO_3$安装在直径为0.5mm的毛细管中,每步0.02°,收集了$7.5° < 2\theta < 80°$范围内试样的衍射数据,收集的总时间约为15h. 考虑到Li的X射线散射因子小,约5g $LiCF_3SO_3$试样在N_2气保护下装在V(钒)制圆柱容器中,用时间-飞行中子衍射仪收集$0.65Å < d < 3.0Å$范围的中子衍射数据.

$LiCF_3SO_3$是晶体结构未知的化合物,晶体结构的测定只用X射线粉末衍射数据和最大熵方法. 结构的最后修正结合使用了时间-飞行中子衍射数据和X射线粉末衍射数据. 指标化结果表明,$LiCF_3SO_3$晶体属单斜晶系,点阵常数$a = 10.2432(2)Å$,$b = 5.0591(1)Å$,$c = 9.5592(3)Å$,$\beta = 90.319(2)°$. 每单胞含4个化合式单位,根据衍射线的消光规律,可唯一地确定$LiCF_3SO_3$晶体所属的空间群为$P2_1/c$. 应用Le Bail分峰法[102],结合GSAS程序[80]对$7.5° < 2\theta < 60°$范围内的衍射数据进行分峰,获得了142个衍射线的积分强度,目测可以看出其中95个为非重叠峰,47个为重叠峰. 由于分峰得到的重叠峰各个衍射线强度数据的准确性较差,将重叠峰分为20组(最多的包括4条衍射线),每组重叠衍射峰的强度加和起来作为单峰处理.

将所获得的强度数据输入常规的MITHRIL和SIRPOW等直接法程序[103,104],并经归一化处理,获得单位结构因子U_H值. 首先利用MITHRIL91程序产生的三条定义原点的非重叠峰作为初始的基线组. 利用最大熵和似然函数MICE程序[99],求最大熵分布$q^{ME}(x)$. 然后根据参考文献[86]提出的判断标准(见7.5.3相角问题),从单位结构因数U_H最大的30条不重叠的衍射线中,选取6条作为新的基线. 每条新基线分别赋予相角0或π,在相树产生$2^6 = 64$个交点,以这9(=3+6)条衍射线作为基线组,对相角赋值的64个交点,求解最大熵分布$q^{ME}(x)$和似然函数值. 保留其中似然函数值较大的8种交点,再选取2条新基线,并赋予可能的相角($2^2 = 4$种交点),以这11(=9+2)条衍射线作为基线组. 对基线相角的32(=8×4)个交点的赋值方案,求解最大熵分布$q^{ME}(x)$和似然函数值. 似然函数最大值为8.04(次大的为6.51),这个解在电子密度图清晰地显示出4个峰,根据这4个峰的电子密度和晶体化学知识,可将其指认为S、F、F和O,以这些原子位置作为里特沃尔德法X射线全谱衍射峰形拟合修正的初始结构模型.

$LiCF_3SO_3$晶体结构的进一步测定是通过反覆进行最小二乘方法修正和差值傅里叶合成,确定了其他原子F、O、C的位置,最后确定Li原子位置,全部原子的位置是明确的. 在差值图上Li是倒数第二强峰,最后,根据X射线粉末衍射数据和中子衍射数据用里特沃尔德法修正了$LiCF_3SO_3$的晶体结构,原子参数见表7.19. 图7.30是$LiCF_3SO_3$的晶体结构示意图. 表7.20列出的是部分原子间键长

和键角，与 $R(H_2O)_9(CF_3SO_3)_3$（R = La，Nd，Gd，Ho，Lu，Y）水合物的键长和键角相近[105,106]. 这表明最大熵法所测定的晶体结构是合理的.

表 7.19　$LiCF_3SO_3$ 结构原子参数

原子	x	y	z	Uiso/Å^2
S	0.8287(4)	0.3950(6)	0.0944(4)	0.010(1)
C	0.6620(6)	0.2434(13)	0.1081(6)	0.030(2)
Li	1.0869(14)	0.119(4)	0.0796(17)	0.034(4)
F1	0.5766(5)	0.4366(12)	0.1426(6)	0.048(2)
F2	0.6264(6)	0.1413(11)	-0.0121(7)	0.060(2)
F3	0.6627(6)	0.0571(12)	0.1942(7)	0.063(2)
O1	0.8583(6)	0.5016(10)	0.2283(6)	0.046(2)
O2	0.9121(5)	0.1680(11)	0.0584(6)	0.021(2)
O3	0.8109(6)	0.5996(13)	-0.0091(7)	0.025(2)

注：X 射线衍射数据：$2\theta = 7.5° \sim 80°$（$d = 11.8 \sim 1.2$Å），3624 实验点，309 衍射线，$R_{WP} = 7.6\%$.
中子衍射数据：d 值 = 0.65 ~ 3.0Å，2842 实验点，2014 衍射线，$R_{WP} = 7.1\%$.

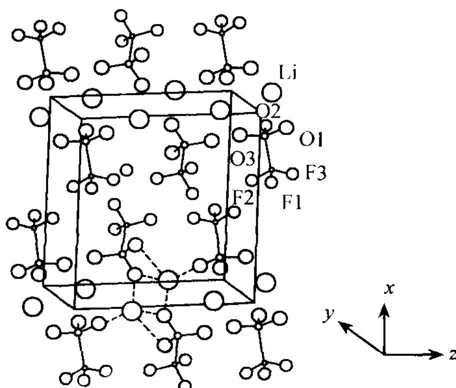


图 7.30　$LiCF_3SO_3$ 晶体结构，空间群为 $P2_1/c$，$Z = 4$
$a = 10.2432(2)$Å，$b = 5.0591(1)$Å，$c = 9.5592(3)$Å，$\beta = 90.319(2)°$

7.5.5　最大熵法测定晶体结构的优点和存在的困难

最大熵法测定晶体结构的综述性文章[89]简要地评述了该方法的优缺点，粉末衍射晶体结构分析的最大熵法主要的优点在于，它原则上无需对粉末衍射图谱分峰，重叠峰的信息可直接被应用于最大熵分布和似然函数值的计算. 由于粉末衍射图谱重叠峰的存在，减少了衍射信息，限制了根据粉末衍射数据，单晶结构分析方法在测定晶体结构方面的应用. 根据 Sheldriek 预测[107]，在 1.1 ~ 1.2Å 范围之内，如果可观察的衍射线[$F > 4\sigma(F)$]的数目少于理论上可测量数目的一半，则很难用通常的直接法解出晶体结构.

表 7.20 $LiCF_3SO_3$ 结构的部分原子间距/Å 和夹角/(°)

原子间距/Å	S—O1	1.420(8)	C—F1	1.354(8)
	S—O2	1.472(6)	C—F2	1.310(8)
	S—O3	1.443(6)	C—F3	1.251(8)
	S—C	1.877(6)	Li—O1	2.02(2)
			Li—O2	1.82(1)
			Li—O2′	1.96(2)
			Li—O3	1.89(2)
原子间夹角/(°)	O1—S—O2	113(1)	O1—Li—O2	115(1)
	O1—S—O3	112(1)	O1—Li—O2′	113(1)
	O1—S—C	106(1)	O1—Li—O3	113(1)
	O2—S—O3	118(1)	O2—Li—O2′	92(1)
	O2—S—C	103(1)	O2—Li—O3	114(1)
	O3—S—C	106(1)	O2′—Li—O3	108(1)
	F1—C—F2	109(1)	F2—C—F3	106(1)
	F1—C—F3	113(1)	F2—C—S	111(1)
	F1—C—S	108(1)	F3—C—S	112(1)

此外,由于最大熵法对衍射数据准确性的要求不是很高,对于重叠峰若先经过较准确的分峰,则分峰后的衍射线也可以作为基线. 最大熵法测定晶体结构的稳定性和可靠性与衍射数据的分辨率无关,且可先使用低分辨率的衍射数据,获得包括最可能解的最大熵分布和似然函数值,最大熵电子密度函数对于 X 射线衍射处处非负具有较高的分辨率.

最大熵法测定晶体结构的困难在于对基线组衍射线不同相角赋值,求解最大熵分布,需要大量的计算. 减少计算量目前主要的克服办法,仅取少量衍射线的相角,构筑粗略的部分结构,而后再交替反复应用里特沃尔德最小二乘方法修正和差值傅里叶变换修正,以确定其他原子的位置,正如上一节例二,最大熵法测定 $LiCF_3SO_3$ 化合物晶体结构处理过程. 再者,对于求解最大熵问题,目前尚无简单、高效、稳定的算法,以及判断似然函数值是否最大,尚缺乏客观的判据.

粉末衍射晶体结构分析的最大熵法发展的历史比较短,还不完善,然而由于它具有独特的优点,特别适合于粉末衍射法,由于衍射峰的重叠,数据少,分辨率低的情况,因此最大熵法在粉末衍射结构分析方面的应用,具有潜在的优势,是一种较有前景的方法.

§7.6 粉末衍射结构分析的从头计算法

粉末衍射结构分析从头计算法是根据粉末衍射图谱,分峰后确定每一条衍射线的面指数和衍射强度,利用单晶结构分析方法,例如直接法、帕特森重原子法等,测定物相未知的晶体结构. 应用这一方法进行结构分析,一般要求衍射线的数目

为待测参数的 3 ~ 5 倍,即在单胞中独立原子数的 10 ~ 15 倍. 这一方法是目前根据粉末衍射图谱测定新物相晶体结构的主要方法. 近年来这一方法获得了很大的成功,在文献上,例如 J. Appl Crystallogr. , Acta Crystallogr. B, Powder Diffraction, J. Solid State Chem. , J. Mater. Chem. , Chem. Materials, Inorg. Chem. 等杂志,发表了大量有关复杂的金属氧化物、有机金属化合物、金属间化合物等的晶体结构,其中绝大多数都是用这一方法测定的. 估计用这一方法测定的晶体结构约有几百个,预期每年将以 50 个以上的速度增加. 表 7. 21 所列的是部分研究结果. 其中比较复杂的 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 晶体结构,它是用同步辐射与中子衍射等方法收集衍射数据,应用从头计算法测定了晶体结构[108]. $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 属单斜晶系,空间群为 Cc,点阵常数 a = 22. 5655Å, b = 10. 9863Å, c = 9. 7189Å, β = 98. 569°, 单胞体积 V = 2382. 53Å^3,含四个化合式单位,每单胞含 60 个独立原子,修正原子参数 180 个. 但是,单独用 X 射线衍射测定单胞中含 50 个独立非氢原子已是十分不容易的工作.

7. 6. 1　从头算法测定晶体结构的主要步骤

从头算法测定晶体结构所采用的方法, 一些综述性文章, 例如参考文献[109 ~ 111],曾作过介绍,概括起来,其主要步骤如下:

(1) 使用高纯度、高完整性的试样,收集高分辨衍射数据,详见第三章的有关介绍.

(2) 粉末衍射数据的指标化,常用的有 TREOR 尝试法计算程序、DICVOL 二分法计算程序或 Visser 晶带法计算程序等,详见第五章.

(3) 根据衍射线的消光规律和物理性能、确定待测晶体所属的空间群,详见第一章的 § 1. 9 节和本章的 § 7. 2 节.

在困难确定空间群的情况下,可用电镜的选区电子衍射,在粉末试样中抽选单晶粒,拍摄电子衍射图谱,以判断指标化结果和空间群选择是否正确.

(4) 精确测定待测晶体的点阵常数,详见第六章. 点阵常数的精确性对于正确标定分离的重叠峰及其衍射强度是至关重要的.

(5) 重叠峰的正确分离是从头算法测定晶体结构的关键,粉末衍射图谱重叠峰的分离方法详见下一节 7. 6. 2 节和 7. 6. 3 节的介绍.

(6) 将各衍射线的积分强度,推算为相应的结构振幅 $|F|$ 值,输入直接法或帕特森重原子法等单晶结构分析程序,求解相角.

(7) 傅里叶合成和差值傅里叶合成求解结构和可能丢失的原子.

(8) 里特沃尔德本谱拟合修正晶体结构,详见第九章.

(9) 晶体结构测定正确性的判据,除了剩余方差 R 因子要小外,对于超结构晶体还需注意超结构衍射线是否得到合理的解释; 以及原子散射因数小的轻元素的位置是否正确.

表 7.21 应用粉末衍射数据单晶结构分析从头算法测定的部分化合物的晶体结构

序号	化合物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
1	$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$	Cc	4	60	180	S+N	Morris R E et al.. JSSC, 1994(111): 52
2	$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$	$P2_12_12_1$	4	50	150	X	Poojary D M et al.. IC,1996(35): 1468
3	$(C_6H_5)_2PO(CH_2)_7PO(C_6H_5)_2$	$P2_1/n$	4	35	105	S+N	Bensen M et al.. ACIEE, 1999(38): 831
4	$C_{10}N_6SH_{16}$	$P2_1/n$	4	33	99	S	Cernik R J et al.. JACr, 1991(24): 222
5	$Zr_2(NaPO_4)_4 \cdot 6H_2O$	$P1$	1	32	93	X	Poojary S M et al.. IC, 1994(33): 3685
6	$Ga_2(HPO_4)_3 \cdot 4H_2O$	$P2_1$	2	29	87	S+N	Morris R E et al.. Nat, 1992(359): 519
7	$\beta-Ba_3AlF_9$	$Pnc2$	8	29	74	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1993(103): 287
8	$(AlPO_4)_3(CH_3)_4NOH$	$P2_12_12$	4	26	70	X	Rudolf P R et al.. JPC, 1986(90): 6122
9	$Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	4	24	72	X	Benard – Rocherulle P et al.. JSSC, 1997(128): 295
10	$(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$	$Pnam$	4	24	59	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
11	$K_2Zn_3(P_2O_7)_2$	$P2_12_12_1$	4	23	69	X	Ji L N et al.. PD, 2008(23): 317
12	$Nb_3(NbO)_2(PO_4)_7$	$C2/c$	2	21	63	S	Zah-Letho J J et al.. EJSSIC, 1992(29): 1309
13	$[NH_3(CH_2)_4NH_3][MgPO_4 \cdot H_2O]_2 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	2	20	60	X	Kongshang K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
14	$Na_2ZnB_6O_{11}$	Cc	4	20	60	X	Chen Y Q et al.. PD, 2010(25): 9
15	$Li_6Gd(BO_3)_3$	$P2_1/c$	4	19	57	X	Zhang Y et al.. JACp, 2003(348): 314
16	$\beta-VO(HPO_4) \cdot 2H_2O$	$P\bar{1}$	4	18	54	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1989(79): 169
17	$C_9H_5O_4NSCu \cdot 2H_2O$	$P\bar{1}$	2	18	54	X	Petit S et al.. NJC, 1993(17): 187
18	$C_7N_3S_2O_4H_6Cl$	$P1$	1	17	51	S	Shankland K et al.. JMC, 1997(7): 569
19	$Si_{64}O_{128} \cdot 4C_{10}H_{17}N$	$I4_1/amd$	1	17	33	S	McCusker L. JACr, 1988(21): 305
20	$Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4.7H_2O$	$P\bar{1}$	2	16	48	X	Benard P et al.. JSSC, 1991(94): 27
21	$C_{10}H_{12}Cl_2O_2Rh_2$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Corradi E et al.. JCSDT, (1997), 4651
22	$C_9H_{15}N_3O_2$	$I2/a$	8	16	48	X	Ochando L E et al.. JMS, 2001(562): 11
23	$ZrK(OH)_2(NO_3)_3$	$P2_1/a$	4	16	48	X	Benard P et al.. JSSC, 2000(149): 167
24	$[NH_3(CH_2)_2NH_3] \cdot 2MgPO_4 \cdot H_2O$	$P2_1/n$	2	16	48	X	Kongshaug K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
25	$C_6H_6HgN_4$	$P\bar{1}$	2	16	45	X	Masciocchi N et al.. IC, 1999(38): 3657
26	$(NH_4)_4(MoO_2)_4O_3(C_4H_3O_5)_2 \cdot H_2O$	$C2$	2	16	43	X	Berg J E et al.. ZK, 1977(145): 310
27	$KCuM_3O_9$ (M = Ta, Nb)	$Pnc2$	4	16	38	X	Groult D G et al.. JSSC, 1984(53): 184

续表

序号	化　合　物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
28	$Li_{29}Zr_9Nb_3O_{40}$	*Immm*	1	16	20	X	Lightfloot P et al.. JMC, 1994(4): 167
29	$NaSrB_5O_9$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Wu L et al.. JSSC, 2007(180): 1470
30	$KBaB_5O_9$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Sun Y P et al.. PD, 2007(22): 292
31	$NH_4VP_2O_7$	$P2_1/c$	4	15	45	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
32	$Al_2Y_4O_9$	$P2_1/c$	4	15	45	S + N	Lehmann M S et al.. JACr 1987(20): 123
33	Cr_8O_{21}	$P\bar{1}$	1	15	42	X + S + N	Norby P et al.. JSSC, 1991(94): 281
34	NiV_2O_6	$P\bar{1}$	2	14	42	X	Le Bail A et al.. EJSSIC, 1990(27): 671
35	$LaMo_5O_8$	$P2_1/a$	4	14	42	S + N	Hibble S J. et al.. JACS, 1988(110): 3295
36	α - $VO(HPO_4)\cdot 2H_2O$	$P2_1/c$	4	14	42	X + N	Le Bail A et al.. EJSSIC, 1989(26): 419
37	Cu_2WO_4	$P\bar{1}$	4	14	42	X + N	Marinder B - O et al.. ACSc, 1987(A41): 152
38	α - $ZrPO_4O_2P(OH)C_3H_7\cdot H_2O$	$Pna2_1$	4	14	42	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
39	β - $ZrPO_4O_2P(OH)C_3H_7\cdot H_2O$	$P2_1/c$	4	14	42	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
40	β - $BaAlF_5$	$P2_1/n$	8	14	42	N + X	Le BailA et al.. JSSC, 1990(89): 282
41	γ - $BaAlF_5$	$P2_1$	4	14	41	N + X	Le Bail A et al.. JSSC, 1990(89): 282
42	γ - $CsAlF_4$	*Pnma*	12	14	30	X	Bentrup U et al.. EJSSIC, 1992(29): 371
43	$Al_2PO_4(OH_2F_3)N_2C_3H_{12}$	$P2_1/m$	2	14	29	X	Simon N et al.. JSSC, 1999(147): 92
44	β - $SrGaBO_4$	$P2_12_12$	8	14	42	X	Yang Z et al.. JSSC, 2002(165): 119
45	$KSr_4B_3O_9$, $NaCa_4B_3O_9$, $KCa_4B_3O_9$	Ama2	4	13	26	X	Wu L et al.. IC, 2006(45): 3042
46	$ZrKH(PO_4)_2$	$P2_1/c$	4	13	35	X	Clearfield A et al.. IC, 1984(23): 4679
47	$Nd_3(Fe,Ti)_{29}$	$A2/m$	2	13	23	X	Psycharis V et al.. JACp 1996(234): 62
48	$C_{18}H_{12}O_2N_2Cu$	$P2_1/n$	2	12	36	X	Petit S et al.. CM, 1994(6): 116
49	$(NH_4)_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$	$P2_1/m$	2	12	28	X	Lasocha W et al.. JSSC, 1996(116): 422
50	$Na_3Y(BO_3)_2$	$P2_1/c$	4	12	36	X	Zhang Y et al.. JACp, 2002(333): 72
51	$NaCaBO_3$	Pmmm	8	12	25	X	Wu L et al.. ACr, 2005(C61): i32
52	$Zr(O_3PC_6H_5)_2$	$C2/c$	4	11	30	S	Poojary M D et al.. ACr, 1993(B49): 996
53	$NH_4MgPO_4\cdot H_2O$	$Pmn2_1$	2	11	25	X	Kongshaug K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
54	$Li_8Bi_2PdO_{10}$	$C2/m$	2	11	20	X	Laligant Y et al.. EJSSIC, 1993(30): 689
55	$NaCD_3$	$I222$	8	10	30	N + S	Weiss E et al.. ACIEE, 1990(29): 650
56	$LiAlB_2O_5$	$C2/c$	8	10	26	X	He M et al.. JSSC, 2001(156): 181
57	$(NH_4)_2VOP_2O_7$	$P4bm$	2	10	24	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
58	$ZrRb(OH)_2(NO_3)_3$	*Pbcn*	4	10	22	X	Benard P et al.. JSSC, 2000(149): 167

续表

序号	化合物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
59	$\beta-CsAlF_4$	$I\bar{4}c2$	20	10	20	X	Bentrup U et al.. EJSSIC, 1992(29): 371
60	$Zr_2(PO_4)_2[OP(OH)C_4H_8(OH)PO]\cdot 2H_2O$	*Pmmn*	1	10	19	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
61	$A(VO_2)(HPO_4)$, A = NH_4, K, Rb	*Pbca*	8	9	27	X	Amoros P et al.. EJSSIC, 1988(25): 599
62	$Nd(OH)_2NO_3\cdot H_2O$	*C2/m*	4	9	19	X	Louer D et al.. JSSC, 1987(68): 292
63	$K_2Mo_3O_{10}\cdot 3H_2O$	*Cmcm*	4	9	16	X	Lasocha W et al.. JSSC, 1995(115): 225
64	$Cd_3(OH)_5(NO_3)$	*Pmmn*	2	9	14	X	Plevert J et al.. JACr, 1989(22): 470
65	$NaPbFe_2F_9$	*C2/c*	4	9	14	X	Le Bail A. JSSC, 1989(83): 267
66	Ba_3BPO_7	$P6_3mc$	2	8	10	X	Ma H M et al.. JSSC, 2004(177): 3454
67	$Al(OH)PO_3CH_3\cdot H_2O$	$P2_1/a$	4	8	24	X	Sawers L J. JCSDT, (1996), 3159
68	$CuNH_4PO_4\cdot H_2O$	$P2_1/c$	4	8	24	X	Ivasbkevich L S et al.. ZK, 2000(215): 231
69	$K_2(H_5O_2)Al_2F_9$	*Pbam*	2	8	15	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1992(98): 151
70	$CuX_2C_{10}N_2H_8$, X = Cl, Br.	*C2/m*	2	8	14	X	Masciocchi N et al.. JCSDT, (1996), 2739
71	$\alpha-CrPO_4$	*Imma*	12	8	13	S	Attfield J P et al.. Nat, 1986(322): 620
72	PbC_2O_4	*P*1	1	7	21	S	Christersen A N et al.. ACSc, 1989(A43): 19
73	$\alpha-BaAlF_5$	$P2_12_12_1$	4	7	21	N+X	Le Bail A et al.. JSSC, 1990(89): 282
74	$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$	*Pnma*	4	7	16	X	吴宏翔等. 化学学报, 1998(56): 1184
75	$KCaPO_4\cdot H_2O$	*C2/m*	4	7	13	X	Louer M et al.. ACr, 1988(B44): 463
76	$NaAlTi_3O_8$	*C2/m*	2	7	12	X	Will G et al.. JACr, 1983(16), 611; 1988(21): 182
77	$Li_4CaB_2O_6$	Pnnm	2	7	12	X	Wu L, et al.. JSSC, 2004(177): 1847
78	$CaGaBO_4$	Ccc2	8	7	21	X	Yang Z, et al.. JACp, 2001(327): 215
79	$KTaB_2O_6$	$Pmn2_1$	2	7	17	X	Cai G M, et al.. MRB, 2009(44): 189
80	I_2O_4	$P2_1/c$	4	6	18	S+N	Lehmann M S et al.. JACr, 1987(20): 123
81	$MnPO_4\cdot H_2O$	*C2/c*	4	6	18	S	Lightfoot P et al.. IC, 1987(26): 3544
82	$FeAsO_4$	$P2_1/n$	4	6	18	N	Cheetham A K et al.. Nat, 1986(320): 46
83	$C_2H_4N_2O_2$	$Pn2_1a$	4	6	18	X	Lightfoot P et al.. JCSCC, (1992), 1012
84	$(COOD)_2CD_2$	*Pbcn*	4	6	16	N	Delaplane R G et al.. CPL, 1993(201): 75
85	$Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$	*Pbca*	4	6	15	X	Laligant Y et al.. MRB, 1991(26): 269
86	$NiX_2C_{10}N_2H_8$ (X = Cl, Br)	*Cmmm*	2	6	7	X	Masciocchi N et al.. JCSDT, (1996), 2739

续表

序号	化　合　物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
87	Li_2MnO_3	$C2/m$	4	6	7	X	Massarotti V et al.. JACr, 1997(30): 123
88	$NaSrBO_3$	$P2_1/c$	4	6	18	X	Wu L et al.. JSSC, 2006 (179): 1219
89	$NaBa_4B_3O_9$, $NaSr_4B_3O_9$, $LiSr_4B_3O_9$	$Ia\bar{3}m$	16	6	8	X	Wu L et al.. IC, 2005(44): 6409
90	$KCaFCO_3$	$P\bar{6}m2$	1	5	2	X	Chen X L et al.. ACr, 2004(E60):i50
91	$NaMgBO_3$	$C2/c$	4	5	6	X	Wu L et al.. IC, 2007(46): 5207
92	$LaFe_9Si_4$	$I4/mcm$	4	5	8	X	唐为华等. 自然科学进展,7(1997), 537

* X－X 射线衍射,S－同步辐射,N－中子衍射.

** ACr—Acta Crystallogr.

ACSc—Acta Chem. Scad.

ACIEE—Angew Chem. Intern. Ed、Engl.

CM—Chem. Materials

CPL—Chem. Phys. Lett.

EJSSIC—Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.

IC—Inorg. Chem.

JACp—J. Alloys and Compounds.

JACr—J. Appl. Crystallogr.

JACS—J. Amer. Chem. Soc.

JCSCC—J. Chem. Soc. , Chem Commun.

JCSDT—J. Chem. Soc. , Dalton Trans.

JMC—J. Mater. Chem.

JMS—J. Molecular Structures

JPC—J. Phys. Chem.

JSSC—J. Solid State Chem.

MRB—Mater. Res. Bull.

Nat. —Nature

NJC—New J. Chem.

PD—Powder Diffraction

ZK—Z. Kristallogr.

(10) 计算晶体结构中原子间的键长和键角(参见第二章§2.8节),对于离子晶体利用键价理论模型计算各等效位置阳离子和阴离子的价态(参见第九章§9.10节),以及根据试样的物理和化学性能讨论所测定结构的正确性.

7.6.2　粉末衍射图谱非本征重叠峰的分离

应用单晶结构分析方法根据粉末衍射数据测定晶体结构,需要足够数量的衍射数据. 然而对于粉末衍射,除了将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱,而丢失大量结构信息外,在X射线粉末衍射图谱中,由于面间距相近的衍射峰的重叠,特别是高角度衍射线密集,重叠程度增加,且由于原子散射因数和温度因数分别随衍射角增加而减小和增大,这就导致衍射强度随衍射角的增加而迅速衰减,也将导致衍射数据的丢失. 因而如何从重叠的衍射峰中,正确地分离出衍射数据,获得准确、且数量足够多的衍射峰强度,就成为根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法测定晶体结构的关键问题. 本节的讨论仅限于非晶体结构本征重叠的重叠峰的分离. 对于晶面间距相同衍射线的本征重叠,各晶面衍射强度的分配将在下一节(7.6.3)叙述.

为了使重叠峰正确分离,改善实验设备条件,提高仪器分辨率,减小衍射线半高宽(FWHM)是至关重要的. 在实验室的条件下提高X射线源的强度,加大测角仪半径,使用入射线和反射线单色器,提高收集数据的信号/噪音比. 改善准直系统,减小X射线的发散度. 利用同步辐射源或经Mirror反射镜单色化的平行入射X射线,德拜-谢乐衍射几何设备. 使用步长小于半高宽的$\frac{1}{16}\sim\frac{1}{20}$的阶梯扫描,收集衍射数据. 由于中子的散射长度与衍射角无关,且与物质的原子序不存在规律性的关系,可避免X射线衍射由于高衍射角原子散射因数的衰减和原子序相邻的原子散射因数的差别小,而引起衍射数据丢失. 结合中子衍射的使用可增加所收集的衍射数目. 提高试样的纯度和完整性,减少缺陷和应变引起衍射线宽化(应变宽化β与衍射角θ的关系为$\beta = k\varepsilon\tan\theta$,$\varepsilon$为微应变,$k$为常数). 增加试样被辐射的晶粒数目,减小择尤取向,但晶粒又不能过细,以避免晶粒过细而导致衍射线宽化(根据谢乐方程,衍射线的半高宽度$\beta' = k'\lambda/\tau\cos\theta$,$k'$为接近1的常数,通常取0.89,$\tau$为晶粒尺寸). 一般情况下,试样的粒度以1μm为宜.

晶面间距d不完全相等的重叠峰的分离,主要的方法有峰形拟合法[101,112],直接法的统计关系分峰法[113],导数图解法[114]以及利用非等轴晶系膨胀系数各向异性的性质等.

1. *峰形拟合分离重叠峰法*　重叠峰分离的峰形拟合法是目前最常用的一种方法,并已有峰形拟合分峰的实用计算机程序,例如EXTRA程序[115]、FULLPROF程序[116],FULFIT程序[117]等.

当晶体结构未知时,重叠峰的分离是在衍射位置约束(由指标化后的点阵常

数确定衍射位置)或无位置约束的情况下,根据晶体的空间群,在全谱范围内逐点θ_i拟合衍射强度,使各个可能出现重叠的衍射峰的计算强度与实验观察结果相符合,以达到重叠峰分离的目的.

粉末衍射图谱任一位置θ_i的计算衍射强度$Y_c(\theta_i)$为:

$$Y_c(\theta_i) = \sum_{\mathrm{H}} I'_{\mathrm{H}}(\theta_i) + Y_b(\theta_i) \tag{7.27}$$

式中$\sum_{\mathrm{H}} I'_{\mathrm{H}}(\theta_i)$为在$\theta_i$位置全部H($\mathrm{H}=h\ k\ l$)衍射强度的总和. $Y_b(\theta_i)$为背底衍射强度,随衍射角θ的变化用多项式表示

$$Y_b(\theta_i) = \sum_{m=0}^{n} B_m[(\theta_i/\mathrm{LYA}) - 1]^m \tag{7.28a}$$

或

$$Y_b(\theta_i) = \sum_{m=0}^{n} B_m(2\theta)^m \tag{7.28b}$$

LYA为任意设定的某一角度,n的数值取决于拟合的角度范围,通常取5,背底模型的讨论见参考文献[118]

$$I'_{\mathrm{H}} = I_{\mathrm{H}}\phi(\theta_i - \theta_0)_{\mathrm{H}} \tag{7.29}$$

式中,$\phi(\theta_i)_{\mathrm{H}}$为归一化的峰形函数,$\theta_0$为衍射峰值位置,$I_{\mathrm{H}}$为H衍射线的积分强度. 从式(7.27)和式(7.29)得到θ_i位置的计算强度

$$Y_c(\theta_i) = \sum_{\mathrm{H}} I_{\mathrm{H}}\phi(\theta_i - \theta_0)_{\mathrm{H}} + Y_b(\theta_i) \tag{7.30}$$

式(7.30)中的重叠峰所包括的各衍射线的积分强度I_{H},在最小二乘方法拟合时是独立变化的,然而当重叠峰非常靠近时,最小二乘方法的正则方程将会出现病态;当衍射线完全重叠时,例如立方晶系的(221)与(300),(410)与(322),(411)与(330)等,正则方程是奇异的. 对于完全重叠的情况,则把其看成一个衍射峰进行处理[119]. 部分病态正则方程的存在有可能导致全谱拟合的失败,因此或是在最小二乘方法拟合时,将衍射强度固定,避免参数发散;或是在小角度范围内将其抛弃.

(1)分离重叠峰的峰形函数

目前常用于重叠峰分离的峰形函数主要有两大类:一类是里特沃尔德提出的用于峰形拟合修正晶体结构的峰形函数,另一类是Le Bail等提出的衍射峰形的傅里叶合成法.

(i)里特沃尔德法峰形函数. 为了使峰形函数适用衍射全谱,除了表达峰形和半高宽(FWHM)的函数外,还考虑了峰形的不对称性对衍射峰形的影响.

修正晶体结构的里特沃尔德全谱拟合峰形函数见第九章的§9.3节介绍.

虽然重叠衍射峰分离所用的里特沃尔德法峰形函数与修正晶体结构所用峰形函数相同,但分峰法所用的积分强度I_{H}是独立的拟合参数,与原子参数无关;而里特沃尔德法修正结构必须知道初略结构,才能修正晶体的原子参数.

(ii)衍射峰形的傅里叶合成. Le Bail等[102]用傅里叶合成替代里特沃尔德法

峰形函数来描述衍射峰形，衍射线的峰形可用式(7.31)表示，它在重叠峰的分离工作中也得到了广泛的应用

$$f(x)=\frac{1}{a}\sum_{n=-l}^{l}\left\{\exp(-H_l|n|^{T_l})\cos\frac{2\pi nx}{a}+B_n\sin\frac{2\pi nx}{a}\right\} \tag{7.31}$$

式中 $x=(\theta_i-\theta_0)/\Delta\theta$，$\Delta\theta$ 为步长，x 为 θ_i 距离 θ_0 的步长数，θ_0 为布拉格衍射角.

峰形函数 $T_l=U_1\tan^2\theta+V_1\tan\theta+W_1$. 假如 T_l 不随 θ 变化，$T_l=1$ 为类柯西函数，$T_l=2$ 为高斯函数.

峰宽函数 $H_l=U_2\tan^2\theta+V_2\tan\theta+W_2$.

峰形不对称函数

$$B_n=\left[\frac{1}{(1+\tan\theta)^2}\right](Cn^2+Dn)\exp(-n/2)$$

$U_1,V_1,W_1,U_2,V_2,W_2,C,D$ 为拟合参数，a,l 为常数，对于中等复杂结构的晶体，a 取 60，l 取 70.

(2)迭代分离重叠峰

(i) Pawley 迭代法.

Pawley[101]提出应用里特沃尔德峰形函数迭代的方法，分离衍射图谱的重叠峰，这一迭代法适用于重叠峰间距大于半高宽的情况. 这一分峰方法当用最小二乘方法拟合图谱时，使经分离的衍射峰在衍射全谱的范围内，逐点(即按一定的记录步长在所有的 θ 位置)的拟合计算强度 Y_i(calc)与实验观察的强度 Y_i(obs)的剩余方差因子 R 为最小.

$$\begin{aligned}R&=\sum_i\{Y_i(\text{obs})-Y_i(\text{calc})\}^2\\&=\sum_i\left\{Y_i(\text{obs})-\sum_{\text{H}}I_{\text{H}}\phi((\theta_i-\theta_0)_{\text{H}}-Y_{\text{b}}(\theta_i)\right\}^2\end{aligned} \tag{7.32}$$

Pawley 迭代法分离重叠峰与里特沃尔德法修正结构参数不同，式(7.32)中的积分强度 I_{H} 被认为是独立的可调节参数，原子参数无需修正，因此不需要初始的结构模型，但在迭代过程中需要比较准确的 I_{H} 和点阵常数的初始值. 用迭代法 EDINP 程序[101]拟合 R 为最小值时的各(hkl)衍射线的积分强度 I_{H}，同时在迭代修正过程中，包括峰形函数中的参数、点阵常数、背底系数等参数也同时得到修正. 但是由于 I_{H} 实际上是由原子参数决定的，不同晶面指数(hkl)的衍射强度 I_{H} 值，并不是相互独立的，它们之间必然有一定的关系，因此对于相邻衍射峰的间距小于半高宽(FWHM)，在迭代中可能出现病态方程，所得结果误差很大.

在 Pawley 迭代法分离重叠峰的基础上，Jensen 等人提出二步迭代法分离重叠峰[120]并编制了计算机程序 LSQPROF. 二步迭代法适用于重叠峰间距为半高宽的 0.5～1.0 倍重叠衍射线的分离.

LSQPROF 程序将所需要拟合的参数分两步进行，第一步将式(7.32)中的峰形

函数,包括峰形参数、半高宽参数、点阵常数、仪器零点等设定为常数,仅对积分强度 I_H 和背底系数 B_m 进行拟合,式(7.32)的 R 对 I_H 和 B_m 的偏微分等于0时,剩余方差因子 R 为最小,这样就可以获得一系列求解 I_H 和 B_m 的正则方程组.

$$\frac{\partial R}{\partial I_H} = \sum_i \{Y_i(\text{obs}) - \sum_H I_H \phi(\theta_i - \theta_0)_H - Y_b(\theta_i)\}\phi(\theta_i - \theta_0) = 0 \quad (7.33a)$$

$$\frac{\partial R}{\partial B_j} = \sum_i \{Y_i(\text{obs}) - \sum_H I_H \phi(\theta_i - \theta_0)_H - Y_b(\theta_i)\}(2\theta)^j = 0 \quad (7.33b)$$

利用迭代法可以容易地求出 I_H 和 B_m,进行第二步拟合修正,将迭代出的 I_H 和 B_m,设定为常数,再代入式(7.32)拟合修正峰形参数、半高宽参数、点阵常数和仪器零点. 假设 x_i 为第二步待修正的参数,同理剩余方差因子 R 对第二步所有待测参数的偏微分为0时,计算值偏离实验值最小. 可获得一系列正则方程组.

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = 0 \quad (7.34)$$

从式(7.34)可迭代出第二步所有待测的参数 x_i,再将 x_i 作为常数,代入式(7.33a)和式(7.33b)求解 I_H 和 B_m. 重复这二步迭代,最终可以获得准确度较高的各重叠衍射线的积分强度 I_H 值. Jansen 等[120]用不同已知结构的化合物,其空间群分别为 $Pnma$,$P\bar{1}$,$Cmm2$ 进行验证拟合,结果表明,衍射线的间距为半高宽的 0.5~1.0 倍时,拟合出的 I_H 具有较高准确度. 应用分离出的 I_H 作为根据粉末法收集衍射数据,单晶结构分析方法,能够获得满意的结果.

(ii) Le Bail 迭代法.

Le Bail 提出用点阵常数作为约束条件,用统一的峰形函数和半高宽函数(式7.31)拟合全衍射图谱. 对于重叠的衍射峰,按照各衍射线在重叠处,对观察强度贡献的比值,来提取各衍射线 H(H = hkl)积分强度的初始值 $I_{0,H}$,通过式(7.35a)和式(7.35b)的多次反复迭代,使各衍射线强度的计算值与观察值相符合,从而达到重叠峰分离的目的. Le Bail 法提取的积分强度倾向于均分. 它可用基于 Le Bail 迭代法的 FULLPROF 程序[116],EXTRA 程序包[115]等进行重叠峰的分离.

$$Y_H(\theta_i) = I_{0,H}\phi(\theta_i) + Y_b(\theta_i) \quad (7.35a)$$

$$I_{1,H} = \sum_i [Y_0(\theta_i) - Y_b(\theta_i)] Y_H(\theta_i) / \sum_{H'} Y_{H'}(\theta_i) \quad (7.35b)$$

式(7.35a)中的 $Y_H(\theta_i)$ 和 $Y_b(\theta_i)$ 分别为 θ_i 位置衍射线 H 的强度和背底. 式(7.35b)中的 $I_{1,H}$ 为衍射线新一轮的积分强度,$Y_0(\theta_i)$ 为 θ_i 处的观察强度,加和 $\sum_i$ 包括衍射线 H 对衍射图谱强度有贡献的角度范围. 加和 $\sum_{H'}$ 包括所有与 H 重叠的衍射峰.

(3) 分离重叠峰示例

α - 石英属三角晶系,面指数为(105/015)和(401/041)的衍射线与立方晶系 Si 的(333/511)衍射线的间距,对于 CuKα 辐射,分别约为 0.30°(2θ)和

0.17°(2θ). 按 α-石英和 Si 以 2:1 重量比混合的试样,用实验室常用的一般衍射仪收录的 2θ 从 94°至 96°的衍射图谱,见图 7.31 连接符号"+"的实线."+"为阶梯扫描所得的数据.

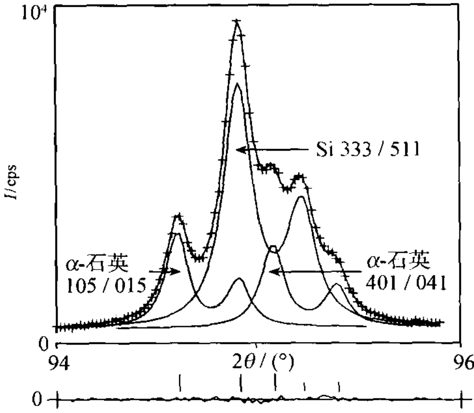


图 7.31 α-SiO_2 和 Si 三个重叠峰分离拟合的结果

"+"为观察值,实线为计算值,图下部为实验与计算结果的差值,竖线分别代表 $CuK\alpha_1$ 和 $CuK\alpha_2$ 辐射的布拉格衍射位置

在 2θ=94°~96°范围内假定积分强度、衍射峰位置、峰形参数等对于每一条衍射线是相互独立的,$CuK\alpha_1$ 和 $CuK\alpha_2$ 辐射强度的比例为 2:1,用皮尔森Ⅶ峰形函数(见§4.1 和表 9.2),衍射峰高和峰位为初始值,假定两种峰形半高宽:方案 A 对 α-石英和 Si 用相同的半高宽;方案 B 为 α-石英和 Si 分别取不同的半高宽,进行迭代拟合修正,分离重叠峰,所得结果见表 7.22. 在迭合拟合时,背底所用的函数为 $Y_b(2\theta) = \sum_{m=0}^{1} B_m(2\theta)^m = B_0 + B_1(2\theta)$,峰形经不对称函数修正,皮尔森 Ⅶ 函数中的指数 m 在峰值高角度和低角度方面分别用不同的 m_h 和 m_l 拟合. 图 7.31 中的实线是 B 方案拟合的结果.

表 7.22 α-石英和 Si 重叠峰的分离

拟合方案	相同半高宽(方案 A)			分别不同半高宽(方案 B)		
hkl	105/015	333/511	401/041	105/015	333/511	401/041
2θ(°)	94.619(2)	94.923(1)	95.088(2)	94.613(1)	94.923(1)	95.091(1)
I_H	44(1)	113(2)	43(1)	40(1)	130(3)	35(1)
半高宽/(2θ°)	0.157(2)	0.157(2)	0.157(2)	0.136(3)	0.171(2)	0.136(3)
R_P(%)	1.8			1.3		
R_{WP}(%)	2.4			1.8		

从表 7.22 所得结果可见,对于 α-SiO_2 和 Si 分别用不同的半高宽方案 B 拟合,所得的图形剩差均方因子 R_P 和加权剩差均方因子 R_{WP}的百分数(R_P, R_{WP}的定

义见第九章 §9.5 节）优于方案 A 用相同的半高宽拟合的结果，两种方案积分强度也有明显差异，其原因主要是由于 Si 的衍射峰半高宽大于 $\alpha-SiO_2$. 经纯的 $\alpha-SiO_2$ 和 Si 的单独分别实验结果也表明，$\alpha-SiO_2$ 的（105/015）和（401/041）衍射线的半高宽为 0.132°(2θ)，Si 的（333/511）衍射线的半高宽为 0.171°(2θ). 两种试样的半高宽存在明显的差异，但同一试样相近衍射线的半高宽相似. 试样的半高宽对于多相试样，应给予重视和分别对待. 试样半高宽的影响在 R_P 和 R_{WP} 因子方面也得到反映. 从所举的例子可见，对于两衍射峰的间距大于半高宽的情况，用迭代拟合法可以获得满意的结果.

掺杂 4mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 属四方晶系，它的（112）和（200）衍射线的间距小于半高宽，图 7.32(a) 中符号“+”是用 Cu$K\alpha$ 辐射，实验室用的普通衍射仪步进扫描法测量的结果，用相同的峰形函数（皮尔森Ⅶ同一半高宽（FWHM）和指数参数 m）. 背底只取多项式的前二项 $B_0+B_1(2\theta)$，根据式（7.33a）和式（7.33b）二步迭代法分别独立修正的位置参数 2θ 和衍射强度 I_H，反复迭代所得的掺杂 ZrO_2（112）和（200）衍射峰形拟合结果见图 7.32(a) 的实线所示. 可根据标准试样谱线，求仪器的宽度，扣除仪器宽度的影响后，掺杂四方 ZrO_2 的（112）和（200）衍射线分离结果见图 7.32(b).（112）和（200）衍射线的相对积分强度分别为 812 和 402，衍射线峰值位置 2θ 分别为 50.182°和 50.475°，两衍射线的间距为 0.293°(2θ)，拟合结果衍射线的半高宽为 0.436°(2θ). 由此可见衍射线的间距小于衍射线半高宽的重叠峰，应用二步迭代法可有效地进行重叠峰的分离.

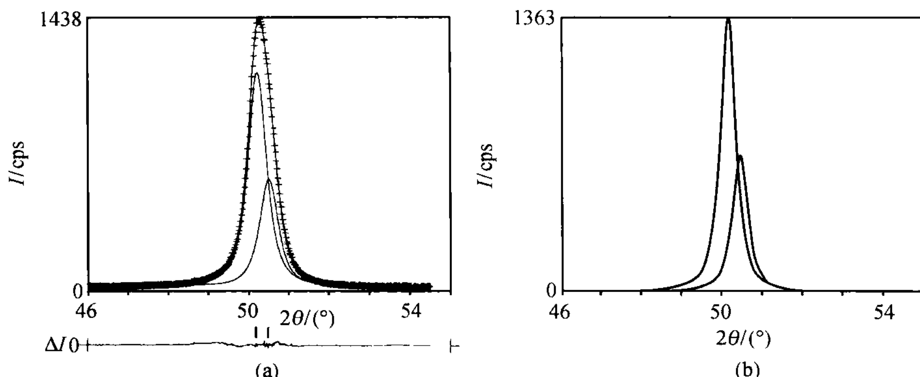


图 7.32　掺 4mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 四方相的（112）和（200）重叠衍射线分离拟合的结果

(a) 扣除背底后拟合的结果，“+”为观察值，实线为拟合结果

图的底部为计算与实验结果的差值，竖线为布拉格衍射角位置；

(b) 扣除仪器宽度后拟合的结果

2. *直接法统计关系分峰法*　对于衍射峰间距小于半高宽一半的重叠峰，用上述迭代分峰法不可能获得准确的结果. Jansen 等[113] 发展了一种基于直接法的三

重积和四重积，以及在帕特森函数理论基础上的分峰方法. 在单晶结构分析中，三重积和四重积仅仅被成功地用来从强度数据中求解衍射相位. 但是建立在概率论和代数学的基础上的这些关系式，不仅仅是相关衍射间的相位的关系式，而且还是这些衍射强度间的关系式，正是这后者被巧妙地用来分离粉末衍射图谱的重叠峰. 帕特森函数也可用于同样的目的，Jansen 等的试验表明，这样做的结果，改善了衍射峰间距小于半高宽一半重叠峰的分离精度，提高了重叠各个衍射峰强度的准确度，使得粉末衍射法测定晶体结构的能力得到提高.

3. *导数图解分峰法* 在光谱学中应用谱线的导数技术，可以较好地从平滑的图谱数据中，确定出重叠峰的数目和它们的位置. 参考文献[114,121～123]等将谱线的导数技术用于 X 射线重叠峰的分离. 当几个衍射峰重叠时，由于确定原始衍射峰位置的零点不容易确定，奇阶导数在测定衍射峰位置方面用处不大. 而二阶导数的最小值和四阶导数的最大值是很明锐的，可以用目测或计算机判断其位置. 图 7.33(a)是图 7.33(b)四个 2θ 相隔 0.1°(峰值的 2θ 分别为 51.4°,51.5°,51.6°和 51.7°)的柯西(Cauchy)型衍射峰形重叠的结果，图 7.33(c)是根据图 7.33(a)重叠峰数据的二阶微导的曲线，从图 7.33(c)可以很明确地确定四个重叠

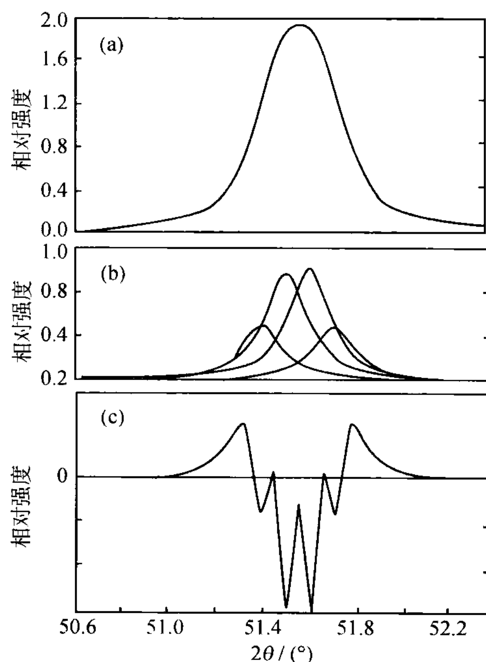


图 7.33 导数图解法重叠峰分离示意图

(a)为图(b)相邻四个衍射峰重叠的结果；(b)为四个 2θ 相隔 0.1°的柯西函数型衍射峰；(c)为图(a)重叠峰的二阶导数

峰的位置,其最小值位置与重叠峰的各个原始衍射的峰值位置相符合. 从图 7.33 的实例中可以看出根据衍射图谱的偶阶导数可明确地确定衍射重叠峰的数目和位置.

Naidu 等[114]以皮尔森Ⅶ峰形函数为例,说明谱线的导数法在分离重叠峰方面的应用.

(1) 皮尔森Ⅶ函数的导数

在 $2\theta_i$ 位置的衍射强度 Y_i,应用皮尔森Ⅶ函数:

$$Y_i = Y_0(a,m)\left[1+\frac{\Delta^2}{ma^2}\right]^{-m} \tag{7.36}$$

Y_0 为皮尔森Ⅶ函数归一化强度

$$Y_0 = (\pi m)^{-1/2}a^{-1}\frac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m-\frac{1}{2}\right)} \tag{7.37}$$

皮尔森Ⅶ函数峰形半高宽 H

$$H = 2a[m(2^{1/m}-1)]^{1/2} \tag{7.38}$$

式中 $\Delta = 2\theta_i - 2\theta_0$,$m$ 与 a 为峰形参数,它们是拟合的变量.

当 $m = 1, 2$ 和无穷大时,皮尔森Ⅶ函数分别转变柯西函数,变形的洛伦兹(modified Lorentzian)函数和高斯(Gaussian)函数,实际上 $m = 20$ 时,峰形已为高斯型.

令 $Z = \Delta^2/ma^2$,$Z_0 = 2/ma^2$,则$\frac{\partial Z}{\partial(2\theta)} = 2\Delta/ma^2 = \sqrt{2ZZ_0}$,皮尔森Ⅶ函数的一、二、三、四阶导数分别为

$$Y' = -Y_0 m(2ZZ_0)^{\frac{1}{2}}(1+Z)^{-m-1} \tag{7.39}$$

$$Y'' = -Y_0 m Z_0[1-(2m+1)Z](1+Z)^{-m-2} \tag{7.40}$$

$$Y''' = Y_0 m(m+1)Z_0^{3/2}[3-(2m+1)Z](2Z)^{1/2}(1+Z)^{-m-3} \tag{7.41}$$

$$Y^{\mathrm{IV}} = Y_0 m(m+1)Z_0^2[4(m+2)(mZ-3)Z+3(1+Z)^2](1+Z)^{-m-4} \tag{7.42}$$

图 7.34(a)和(b)分别是皮尔森Ⅶ函数的 $m = 1$ 和 $m = 20$(即分别为柯西和高斯函数)的峰形(实线)二阶导数(虚线)和四阶导数(点线),其中二阶导数在峰顶 $2\theta_0$ 位置,有一很强的最小值,四阶导数在峰顶 $2\theta_0$ 位置出现一最大值.

从图 7.34 可见,对于二阶导数,除了在峰顶 $2\theta_0$ 位置有一高度为 $Y''(2\theta_0)$很强的最小值外,其两旁 $2\theta_s$ 对称位置有两个相对高度较小的最大值 $Y''(2\theta_s)$,从皮尔森Ⅶ峰形函数可得:

$$Y''(2\theta_0) = -2Y_0/a^2 \tag{7.43}$$

$$Y''(2\theta_s) = \frac{4Y_0}{a^2}\left(1+\frac{3}{2m+1}\right)^{-m-2} \tag{7.44}$$

$$\pm(2\theta_s - 2\theta_0) = a\left(\frac{3m}{2m+1}\right)^{1/2} \tag{7.45}$$

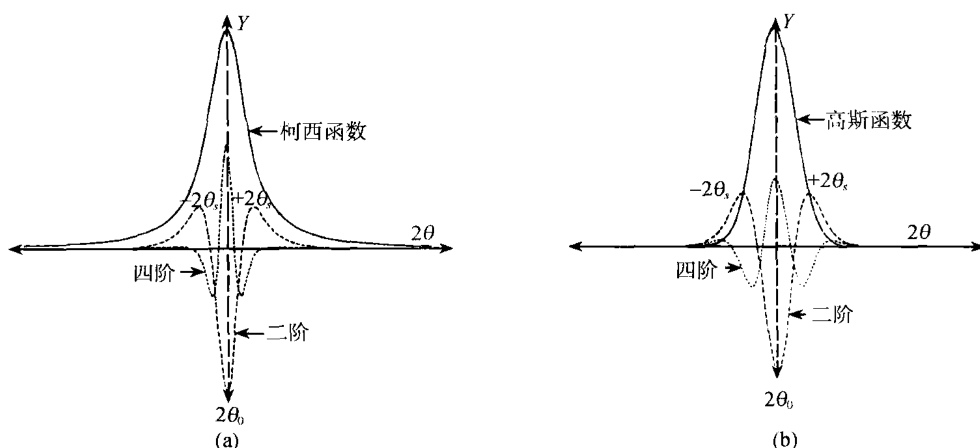


图 7.34　(a)柯西函数和(b)高斯函数的峰形二阶导数以及四阶导数的计算机模拟

小峰的最大值 $Y''(2\theta_s)$（式 7.44）与大峰的最小值 $Y''(2\theta_0)$（式 7.43）之比为：

$$\left|\frac{Y''(2\theta_s)}{Y''(2\theta_0)}\right| = 2\left[1 + \left(\frac{3}{2m+1}\right)^{-m-2}\right] \tag{7.46}$$

$\left|\frac{Y''(2\theta_s)}{Y''(2\theta_0)}\right|$比值与 m 值的关系见图 7.35. 从衍射线二阶导数的 $Y''(2\theta_s)$ 和 $Y''(2\theta_0)$ 高度的比值（它们的峰值方向相反，其比值为正值）. 根据图 7.35 可求得参数 m 值. 再从最小值 $2\theta_0$ 和卫星旁峰最大值 $2\theta_s$ 之间的距离，根据式(7.45)可求得另一参数 a 值，从而可求出分离后相应衍射峰的强度.

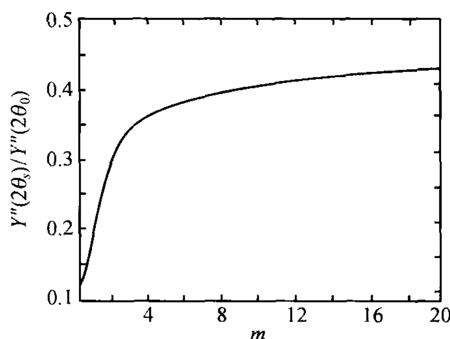


图 7.35　$Y''(2\theta_s)/Y''(2\theta_0)$ 比值随 m 值的变化

X 射线粉末衍射数据的收集，通常用连续扫描或阶梯扫描两种方法记录衍射强度. 当函数用图形或数值给出时，就不可能用定义求出它的导数，只能用近似的方法求其数值导数[124].

图解微分法，见图 7.36，它适用于由图形给出的函数求导数. 其主要步骤

如下：

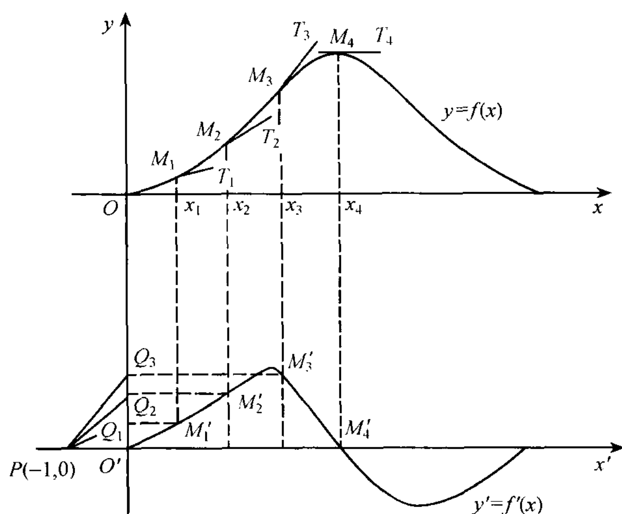


图 7.36　图解微分法求函数的数值导数

(i)将原坐标系 Oxy 沿 y 轴负方向平移一段距离得坐标系 $O'x'y$.

(ii)过曲线 $y=f(x)$ 上点 $M_1(x_1y_1)$ 作切线 M_1T_1，在坐标系 $O'x'y$ 内，过点 $P(-1,0)$ 作 PQ_1 平行于 M_1T_1 交于 Y 轴的 Q_1 点，则点 Q_1(点 $M_1{}'$)的纵坐标就是导数 $y_1{}'=f'(x_1)$，以 Q_1 的纵坐标为纵坐标，以 x_1 作为横坐标，求得点 $M_1{}'$.

(iii)在曲线 $y=f(x)$ 上取若干点 $M_1,M_2,M_3,\cdots,M_n$，在曲线弯曲程度较大的地方，所取的点要密些. 仿(ii)作法，在坐标系 $O'x'y$ 内得到相应的点 $M'_1,M'_2,M'_3,\cdots,M'_n$，将它们依次连接成光滑的曲线，即为一阶导函数 $y'=f'(x)$ 的图形.

对于二阶导数，以一阶导函数 $y'=f'(x)$ 的图形，按上述步骤(i)，(ii)，(iii)求解二阶导函数 $y''=f''(x)$ 的图形. 以上一阶导函数图形为基础，依次可以求解高阶的导函数.

对于高阶的数值导数，图解微分法多次作图，不但很繁琐，且准确度下降，常用差商公式求解数值导数，对于步长为 $\Delta 2\theta$，第 i 步的二阶和四阶的数值导数分别见式(7.47)和式(7.48)，在函数的数值表中，如果有误差，则高阶差分的偏差较大

$$y''_{iD}=[y(2\theta_i+\Delta 2\theta)-2y(2\theta_i)+y(2\theta_i-\Delta 2\theta)]/(\Delta 2\theta)^2 \tag{7.47}$$

$$\begin{aligned} y^{\mathrm{IV}}_{iD}=&[y(2\theta_i+2\Delta 2\theta)-4y(2\theta_i+\Delta 2\theta)+6y(2\theta_i)\\ &-4y(2\theta_i-\Delta 2\theta)+y(2\theta_i-2\Delta 2\theta)]/(\Delta 2\theta)^4 \end{aligned} \tag{7.48}$$

应用等步长，固定时间或固定计数阶梯扫描收集数据，根据式(7.47)和式(7.48)，进行计算机运算，可很方便地求出二阶和四阶的数值导数.

从实验数据求解数值导数，除了上述的图解微分法和应用差商公式外，还可以用插值多项式、拉格朗日(Lagrange)公式、马尔科夫(Markov)公式和三次样条函数

等方法求解数值导数[124].

(2)二阶与四阶导数误差分析

实验室用的封闭式 X 射线源的强度比较低,对于高阶导数,其随机统计误差必须给予充分的重视. 随机误差不能只考虑 X 射线光子信号的随机统计性质,而忽视其他因素的影响,有价值的计算必须考虑背底的影响.

在布拉格衍射峰附近的衍射强度计数率为 I_{pi},其背底计数率为 I_b,扣除背底后的计数率 $I_i=I_{pi}-I_b$,假如数据是固定时间 t 收集的,则扣除背底的计数 $N_i(=I_it)=N_{pi}-N_b$,其相应的标准偏差为 σ_i,σ_{pi} 和 σ_b,根据差商公式实验数据的二阶数值导数为:

$$N_i''=(N_{i+2}-2N_i+N_{i-2})/(\Delta 2\theta)^2 \tag{7.49}$$

$$I''t(\Delta 2\theta)^2=N_{i+2}-2N_i+N_{i-2} \tag{7.50}$$

在 i 点的标准偏差 σ_i 为 σ_{pi} 和 σ_b 均方根:

$$\sigma_i=(\sigma_{pi}^2+\sigma_b^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.51}$$

取式(7.50)的二阶导数,二阶差分标准偏差 σ_i'' 为

$$\sigma_i''=(\sigma_{i+2}^2+4\sigma_i^2+\sigma_{i-2}^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.52}$$

将式(7.51)代入式(7.52)得:

$$\sigma_i''=(\sigma_{pi+2}^2+4\sigma_i^2+\sigma_{pi-2}^2+6\sigma_b^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.53}$$

假如峰的位置是中心点($i=p$),同时 $\sigma_{pp+2}=\sigma_{pp-2}\approx\sigma_{pp}$,则

$$\sigma_i''\approx[6(\sigma_{pp}^2+\sigma_b^2)]^{\frac{1}{2}} \tag{7.54}$$

让皮尔森Ⅶ函数表示衍射线峰形分布,$Y_0=(I_{pp}-I_b)t$,从式(7.43)和式(7.50)在峰值位置可得:

$$I''(Z=0)t(\Delta 2\theta)^2=\frac{2(I_{pp}-I_b)t}{a^2}(\Delta 2\theta)^2 \tag{7.55}$$

在 92% 置信度的情况下,二阶导数相对误差 R_2 可用式(7.56)表示

$$R_2=\frac{2\sigma''}{I''(Z=0)t(\Delta 2\theta)^2}\approx\left\{\frac{6[1+2s/(1-s)]}{(I_{pp}t(1-s)}\right\}^{1/2}\left(\frac{a^2}{\Delta 2\theta}\right)^2 \tag{7.56}$$

式(7.56)中, $s=I_b/I_{pp}$,参数 a 与 m 和半高宽 H 的关系见式(7.38).

Naidu 等[114]认为,当 R_2 或 $R_4\leqslant 1/10$ 时,应用二阶导数的最小值或四阶导数的最大值确定分离峰的位置时,满足要求的最小值的峰计数和最大值的峰计数可分别用式(7.57)和式(7.58)估算.

$$I_{pp}^{\mathrm{II}}t=\frac{37.5}{m^2(2^{1/m}-1)^2}\left[\frac{1+2s/(1-s)}{1-s}\right]j^4 \tag{7.57}$$

$$I_{pp}^{\mathrm{IV}}t=\frac{0.7594}{m^4(1+1/m)^2(2^{1/m}-1)^4}\left[\frac{1+2s/(1-s)}{1-s}\right]j^8 \tag{7.58}$$

式中 $j=H/\Delta 2\theta$，式(7.57)和式(7.58)右边方括号项是修正背底，图 7.37(a)和(b)分别为二阶导数和四阶导数，根据式(7.57)和式(7.58)计算的衍射峰计数随 s 和 j 的变化. 当 $j=7, s\leqslant\frac{1}{3}$时，对于二阶导数，应用未经平滑处理的原始数据的计数必须超过 10^5，而对于四阶导数则必须超过 10^6 才能获得可靠的结果. 如果原始数据经过 9 点 ~ 11 点平滑处理后，对衍射峰值计数的要求可降低一个数量级. 当背底增加，信号/噪音比下降，则衍射峰的计数必须相应增加，虽然四阶导数的峰形比较窄，但由于它所要求的衍射峰的计数比二阶导数要高一个数量级以上，所以用作重叠峰分离用的主要是二阶导数.

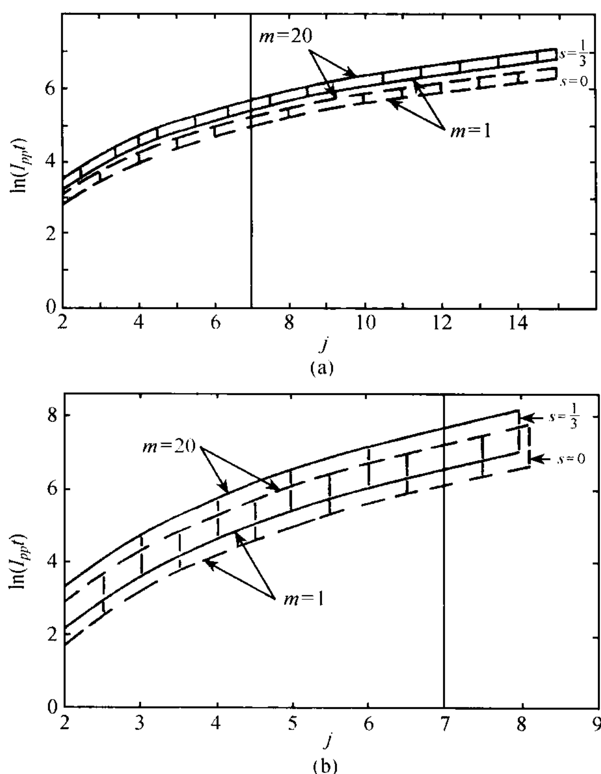


图 7.37　二阶导数(a)和四阶导数(b)的衍射峰记数随 s 和 j 的变化

(3)二阶和四阶导数的分辨率和峰形畸变

将衍射峰的半高宽 H 定义为分辨率，半高宽 H 随衍射峰形和导数阶数的变化见表 7.23，H 宽度随参数 m 值的增大而宽化，随导数阶数的增加而锐化.

用差分技术计算导数，所得的曲线与分析法所得的导数曲线相比，将会有些畸变，假设皮尔森Ⅶ函数分布代表真实数据，当$2\theta\to 0$，$j\to\infty$ 时，数值或差分计算才

表 7.23 半高宽随峰形和导数阶数的变化

峰形	半高宽	
	二阶导数	四阶导数
$m=1$ 柯西函数	0.44	0.20
$m=2$ 变形洛伦兹函数	0.54	0.25
$m>20$ 高斯函数	0.66	0.39

接近于精确的皮尔森Ⅶ函数的导数. 所幸的是当 $j\geq 7$ 时,对于所有的 m 值,畸变是很小的. 图 7.38(a)和(b)分别是二阶导数和四阶导数的畸变因子(畸变因子为 1 时表示皮尔森Ⅶ函数分析导数达到精确值)随参数 m 和 j 的变化. 当 $j=7$, $m=1$ 和 20 时,对于二阶导数的畸变因子分别为 0.925 和 0.975;对于四阶导数则分别为 0.705 和 0.912. 四阶导数的畸变因子随参数 m 的变化比二阶导数敏感,且畸变程度大于二阶导数. 因此,虽然四阶导数具有较高的分辨率,但畸变程度大,作为分离重叠峰通常使用的,仍首先考虑的是二阶导数.

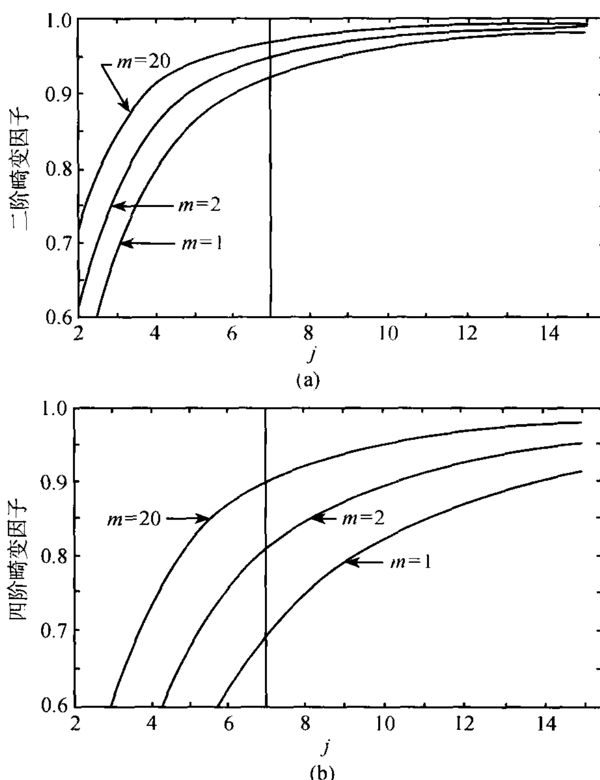


图 7.38 二阶导数(a)和四阶导数(b)峰顶畸变度随参数 m 和 j 的变化

(4)应用偶阶导数分离重叠衍射峰示例

Naidu 等[114]应用颗粒小于 325 目的纯 Ti, TiC 和 $TiSi_2$ 粉末,按体积百分比为

Ti: TiC: $TiSi_2$ = 29: 14: 57，均匀混合制作试样，用 Siemens 公司的细焦点 X 射线管，Cu$K\alpha$ 辐射，功率为 50kV × 20mA，闪烁计数探测器和脉冲高度分析器，入射光栏为 1°，接受光栏为 0. 2mm，在 $2\theta = 75.2° \sim 77.0°$ 范围内用步长为 0. 02(2θ) 阶梯扫描方式收集了 TiC(222)、Ti(112) 和 $TiSi_2$(333) 的衍射数据，最高计数为 2.9×10^3，见图 7. 39(a) 小空圈"o"所示. 从图 7. 39(a) 可见，对于原始衍射数据，三个衍射峰重叠在一起无法分辨. 如果取 $j = 7$，基于本节(2)误差分析，对衍射强度的要求，应用原始未经平滑的数据，即使是二阶导数，(对于未经平滑的计数要求超过 10^5 的强度）也无法获得重叠峰分离的满意的结果.

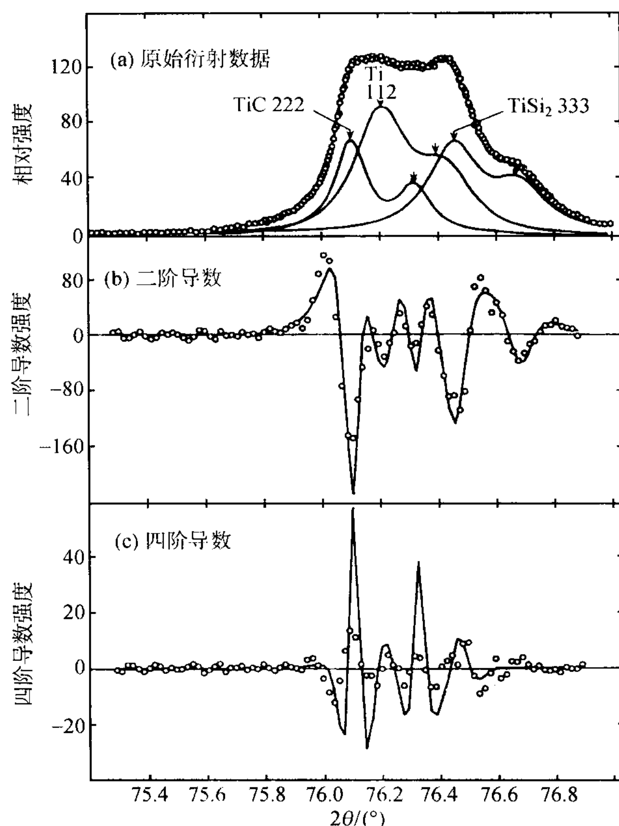


图 7. 39　(a) TiC, Ti 和 $TiSi_2$ 粉末混合试样实验结果(小空圈'o')和计算结果(实线)；(b) 数据平滑后二阶导数的结果；(c) 数据平滑后四阶导数的结果

应用 9 点平滑方法处理衍射数据后，其二阶导数和四阶导数的结果分别见图 7. 39(b) 和(c). 从图 7. 39(b) 和(c) 可明显地看出原始实验数据分辨不出的重叠峰的数目和位置，二阶导数的结果(图 7. 39(b) 中的小空圈"o") TiC(222)、Ti(112) 和 $TiSi_2$(333) 的 Cu$K\alpha_1$ 辐射，衍射峰位置分别为 $2\theta = 76.11°$，76. 21°和

76.46°,与用皮尔森Ⅶ峰形函数的计算的结果[图7.39(b)实线]2θ分别为76.11°, 76.21°和76.47°以及与纯试样测得的分别为76.12°,76.21°和76.46°,无论是衍射峰的位置,或是衍射线的数目都非常符合. 而四阶导数计算结果与皮尔森Ⅶ函数计算结果的比较,则不是很满意的[见图7.39(c)]. 这种不一致性是由于实验计数低于$j=7$时所要求的计数强度,图7.39(b)和(c)在衍射峰顶位置的小波动是由于随机误差引起的,TiC的锐峰[图7.39(c)]由于畸变而降低的程度比Ti和$TiSi_2$宽峰严重.

根据重叠峰分离后面积,所计算得的Ti,TiC和$TiSi_2$的体积百分比分别为17.8%, 15.6%和66.6%. 与原始配料组分(29:14:57),存在较大的差异,这可能与重叠峰的严重重叠,测定衍射峰面积的皮尔森Ⅶ函数的相关参数Y_0,a和m误差的积累叠加,以及择尤取向,微吸收等因素有关.

上述的重叠峰分离方法,对于单胞体积很大,且晶体结构的对称性较低,不同晶面指数(hkl)的衍射线,特别是高角度的衍射线将会产生严重的重叠现象,当被分离的衍射峰的间距小于半高宽的一半时,虽然用建立在概率论和代数学基础上的三重积和四重积的衍射强度关系式,可以改善重叠峰的分离精度,但所得结果仍很难得到满意的精确度.

4. 膨胀系数各向异性分离重叠峰　对于非等轴晶系的晶体,热膨胀系数是各向异性的. 在某一温度重叠的衍射线,当不存在相变的情况下,在另一个温度,不同晶面指数的衍射线发生不同程度的位移,从而有可能将重叠的衍射线分离. 这种分离重叠峰的方法需要温度差别足够大的两个以上温度的粉末衍射图谱,因此,在普通的衍射设备上需附加高、低温附件.

(1)早在1963年Zachariasen等[125]利用不同温度的衍射图谱,测定了$\beta-$Pu的晶体结构. 在83°~252℃温度范围内,用Cu$K\alpha$辐射收集了含2%U的Pu试样衍射角θ至42°的粉末衍射数据. 由于收集了不同温度的衍射图谱,重叠的衍射线得以分辨,图7.40是$\theta=30°\sim32°$范围内的83℃,139℃,186℃和252℃四种温度的衍射图谱. 经指标化,Pu属单斜晶系,四种不同温度的点阵常数列于表7.24中. 只出现$h+k+l=2n$的衍射线,根据消光规律,可能的空间群用全对称晶胞表示为$I2$,Im或$I2/m$[布拉维点阵为单斜侧面心A(或C); $\boldsymbol{a}_A=\boldsymbol{a}_I$,$\boldsymbol{b}_A=\boldsymbol{b}_I$, $\boldsymbol{c}_A=\boldsymbol{a}_I+\boldsymbol{c}_I$].

根据$\beta-$Pu晶体的点阵常数和空间群的消光规律,在衍射角$\theta<42°$范围,允许出现的衍射线有240条,但实际上只观察到约100条衍射线,其中部分衍射线的面指数不是唯一的.

晶体结构的测定是基于Sayre关系式确定强衍射线结构因数的符号. 有关Sayre关系式详见本章7.6.4节单晶结构分析基本原理概述第3节的简要介绍.

假设$\beta-$Pu的空间群为$I\,2/m$,其原点在二次转轴的中心,对于(hkl)晶面指数,$k=2n$和k虽为奇数,但$h=k$的衍射线,允许选择结构因数的符号有(+)和

(-). 因此,首先可假设强衍射线$(12\bar{5})$和(334)的符号为(+).

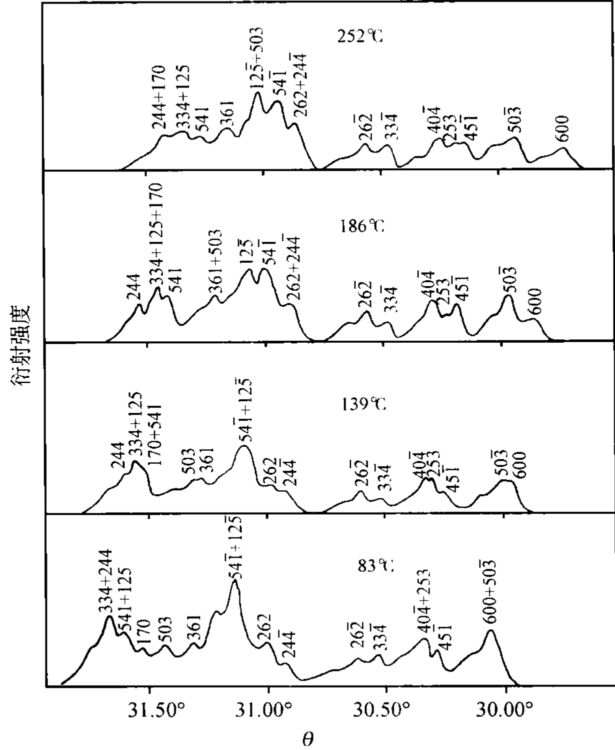


图 7.40　β - Pu 由于热膨胀各向异性在不同温度的衍射图谱

表 7.24　含 2%U 的 β- Pu 不同温度的点阵常数

温度/℃	a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)
83	9.215	10.418	7.815	92.52
139	9.242	10.433	7.824	92.36
186	9.264	10.439	7.841	92.22
252	9.302	10.444	7.859	91.97

假设 Sayre 关系式适用于全部单位结构因数大于 0.30 的强衍射线. (321) + (103) + (132),$(22\bar{2})$ + $(23\bar{1})$和$(32\bar{1})$ + $(10\bar{3})$ + (013)是β - Pu 衍射图谱上 3 条强度最大的重叠衍射线. 从不同温度点阵常数的精确测量表明,(132),$(23\bar{1})$和(013)在重叠峰中的强度较低. 在第一组重叠衍射线中(321)和(103)属强衍射线,第二组重叠衍射线中$(22\bar{2})$属强衍射线,第三组重叠衍射线中的$(32\bar{1})$和$(10\bar{3})$属强衍射线,它们的单位结构因数超过 0.30. 因此(321),(103),$(22\bar{2})$,$(32\bar{1})$和$(10\bar{3})$可包括在强衍射线组中,并假设$|F_{321}| = |F_{103}|$,$|F_{32\bar{1}}| = |F_{10\bar{3}}|$.

利用 Sayre 关系式，在观察到的 44 条强衍射线中，26 条强衍射线的结构因数符号为(+)，其余 10 条衍射线结构因数符号用 a 表示(a 可为(+)或(−))，7 条衍射线用 b 表示(如 a 的符号为(+)，则 b(−)，反之亦然)，1 条衍射线为 ab. 44 条强衍射线的结构因数符号见表 7.25.

通过三维傅里叶合成找到了 a 与 b 的正确符号，只有当 a = (+)，b = (−)时，才可获得明显的 34 个峰的电子密度分布图，β − Pu 晶体结构每单胞含 34 个 Pu 原子，分别占据 7 个等效点系. 取各向等性温度因数 $B = 0.5\text{Å}^2$，用最小二乘方法修正了 β − Pu 的晶体结构. 所得的原子参数见表 7.26.

表 7.25　β − Pu 强衍射线结构因数符号

(hkl)	符　号	(hkl)	符　号	(hkl)	符　号	(hkl)	符　号
040	+	321	+	600	+	$50\bar{3}$	a
042	+	$33\bar{4}$	+	$64\bar{2}$	+	$54\bar{1}$	a
053	+	334	(+)	642	+	552	a
080	+	361	+	$72\bar{3}$	+	$10\bar{3}$	b
$13\bar{2}$	+	$37\bar{2}$	+	103	a	222	b
$12\bar{5}$	(+)	372	+	141	a	215	b
170	+	$41\bar{1}$	+	$22\bar{2}$	a	262	b
$17\bar{2}$	+	$40\bar{4}$	+	231	a	503	b
$24\bar{4}$	+	$45\bar{1}$	+	$26\bar{2}$	a	541	b
244	+	$44\bar{4}$	+	424	a	$62\bar{2}$	b
$32\bar{1}$	+	444	+	471	a	044	ab

表 7.26　β − Pu 晶体结构的原子参数

原　子	等效点系	x	y	z
Pu(1)	2(a)	0	0	0
Pu(2)	4(i)	0.146 ± 0.004	0	0.387 ± 0.005
Pu(3)	4(i)	0.337 ± 0.004	0	0.082 ± 0.005
Pu(4)	4(i)	0.434 ± 0.004	0	0.672 ± 0.005
Pu(5)	4(h)	0.500	0.220 ± 0.003	0
Pu(6)	8(j)	0.145 ± 0.003	0.268 ± 0.002	0.108 ± 0.003
Pu(7)	8(j)	0.167 ± 0.003	0.150 ± 0.002	0.753 ± 0.004

(2) Shankland 等[126]在测定三斜晶系，空间群为 $P1$ 的氯噻嗪染料(chlorothiazide)化学成分为 $C_7N_3S_2O_4H_6Cl$ 的晶体结构时，考虑到该化合物的对称性低，粉末衍射图谱严重重叠，为使重叠峰分离，用同步辐射源、辐射波长为 1.0985Å，在 2θ 为 10° ~ 60°范围，用每步为 0.01°(2θ)步进法收集了 130K 和 160K 的粉末衍射数据.

前 20 条衍射线用 D1CVOL 91 粉末衍射指标化程序指标化，并经零点、峰形、

垂直方向的发散度修正后,130K 的点阵常数为:$a=6.3720(1)$ Å,$b=8.9159(1)$ Å,$c=4.8554(1)$ Å,$\alpha=96.1321(3)°$,$\beta=99.4760(4)°$,$\gamma=74.4119(5)°$. 160K 的点阵常数为 $a=6.3802(1)$ Å,$b=8.9270(1)$ Å,$c=4.8594(1)$ Å,$\alpha=96.1818(3)°$,$\beta=99.4932(4)°$,$\gamma=74.3422(5)°$. 图 7.41 是 130K 和 160K 在 $2\theta=23.6°\sim24.0°$小范围内的粉末衍射图谱,可以明显地看出各向异性热膨胀的影响. 表 7.27 列出了相关衍射线和所提取的衍射强度. 在 130K 的衍射图谱上,($2\bar{1}0$)和($\bar{1}21$)两条衍射线的位置十分接近,在分离提取衍射重叠峰的过程,只能以单峰处理,

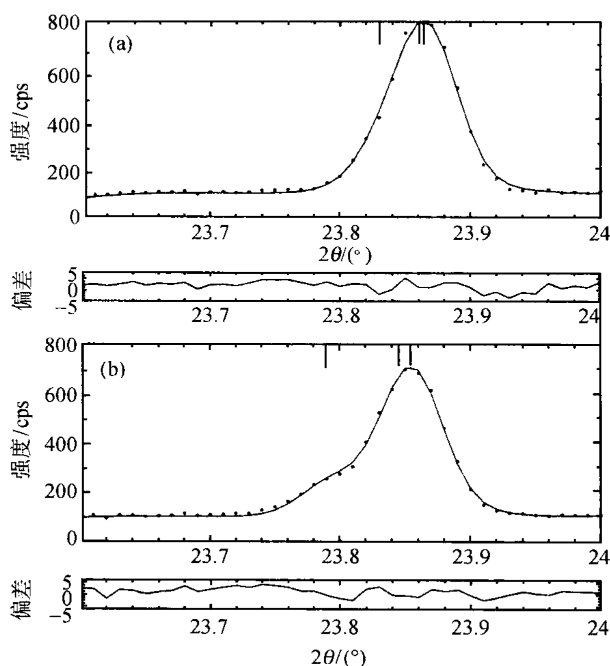


图 7.41　氯噻嗪染料在 2θ 为 23.6°~24.0°范围内 130K(a)和 160K(b)的粉末衍射图谱

图顶部竖直线记号从低角度到高角度分别为($\bar{2}\bar{2}1$),($2\bar{1}0$)和($\bar{1}21$)衍射线布拉格衍射位置.

表 7.27　2θ 为 23.6°~24.0°范围氯噻嗪染料在 130K 和 160K 分离重叠峰的位置和强度

hkl	130K			160K		
	$2\theta/(°)$	I	$\sigma(I)$	$2\theta/(°)$	I	$\sigma(I)$
$\bar{2}\bar{2}1$	23.834	4.30	0.28	23.793	4.04	0.20
$2\bar{1}0$	23.865	9.39	0.18	23.850	9.80	0.97
$\bar{1}21$	23.869	9.39	0.18	23.859	8.40	0.93

它们的衍射强度采取均分的方法. 但在 160K,$(2\bar{1}0)$和$(\bar{1}21)$重叠峰,在拟合分离重叠峰时,已能够把它们分离开. $(2\bar{1}0)/(\bar{1}21)$的衍射强度比为 1.2:1,这与晶体结构精修的结果的强度比 1.3:1 十分一致. 在所收的 $2\theta=10°\sim60°$范围内,30 条重叠峰中,在 130K 有 22 条重叠峰的衍射线几乎完全相互重叠,难以分离;但在 160K 的图谱上它们能劈裂开,相互分离. 有机化合物通常对称性较低,衍射线容易重叠,而它们热膨胀系数,一般而言比无机化合物大,所以在不同温度收集粉末衍射数据,用单晶结构分析方法求解晶体结构方面,获得广泛的应用.

比较 130K 和 160K 两种温度的粉末衍射图谱,分离后重叠峰可以比较精确地确定各衍射线的衍射强度及其结构振幅. 晶体结构分析应用 130K 的粉末衍射数据总共有 420 个结构振幅数值,将其输入 MITHRIR 94 直接法程序包,从前面 157 个和 140 个归一化的结构因数$|E|$值,分别产生 1542 三重积和 1605 个负四重积,15 个可能的解,随后进行正切修正. 联合品质因数(CFOM)为 2.48,2.23,1.77 等,取其联合品质因子最高(2.48)的解产生电子密度分布 E 图,出现 17 个峰值. 其中电子密度最大的 3 个可被指认为 2S 和 1Cl,对于原子序相近的 O,N,C 原子,可通过结构化学的知识加以指认,初步找到了全部非氢原子的位置,见表 7.28. 以这些原子的位置作为初始值,用里特沃尔德全谱峰形拟合法修正氯噻嗪染料的晶体结构,表明所测得的晶体结构是正确的. 以 H 原子与 C 和 N 的间距分别为 0.95Å 和 0.90Å,确定 H 的位置,并固定其各向同性温度因数 $B_{iso}=3.0\text{Å}^2$,用最小二乘方法修正了 65 个参数,获得了剩余方差因子 $R_B=6.33\%$,$R_P=5.10\%$,$R_{WP}=5.46\%$,$R_{exp}=1.77\%$满意的结果. 表 7.28 列出的是原子参数是精修后的结果. 图 7.42 示出的是 130K 的氯噻嗪染料相邻四个分子沿 z 轴的投影图.

7.6.3 晶面间距相同的重叠衍射峰的分离

利用单晶结构分析测定晶体结构,需要衍射线的结构振幅$|F|$. 用本章上一节(7.6.2 节)分峰方法所能获得的是面间距不相同的晶面的衍射强度. 对于晶面间距完全相同的一组衍射面,由于晶体结构中的原子位置未被测定,从分峰法所得的相对衍射强度,只能根据多重性因数,简单地用均分的方法确定相应的每一条衍射线的相对强度. 通过式(4.21)衍射强度 I 与结构振幅$|F|$的关系式:$I=KML_PF^2e^{-2M}A^*(\theta)(PO)$(式中 K 为常数,M,L_P,e^{-2M},$A^*(\theta)$,(PO)分别为多重性因数,洛伦兹偏振因数,温度因数、吸收因数倒数和择优取向修正因数),求出结构振幅$|F|$. 这种处理方法对于大部分空间群是可行的,但对于另一些空间群,强度均分法所推导出的结构振幅,将可能是错误的信息,从而在随后应用单晶结构分析方法,求解晶体结构时,特别是求解轻原子的位置时,将会产生困难,严重者甚至会导致晶体结构分析测定工作无果而终. 因此对衍射强度均分法的适用范围应进行必要的分析讨论.

表 7.28　*E* 图的峰数、高度和指认原子以及精修的原子参数和温度因数

峰	高度	原子	x	y	z	$B_{iso}/\text{Å}^2$	$\Delta_{ref}/\text{Å}$ *
1	4418	S(2)	0.4164	0.2481	0.0214	0.13(7)	—
2	3323	S(1)	0.2559(7)	0.8019(4)	0.6364(7)	0.56(8)	0.159
3	2719	Cl(1)	0.7575(5)	0.6876(4)	0.9701(8)	1.55(8)	0.115
4	1840	C(6)	0.383(2)	0.522(1)	0.346(3)	0.1(3)	0.344
5	1518	N(3)	0.336(2)	0.938(1)	0.545(2)	1.4(2)	0.366
6	1284	C(2)	0.735(2)	0.336(1)	0.403(2)	0.4(2)	0.260
7	1272	C(1)	0.820(2)	0.102(1)	0.117(2)	0.5(2)	0.381
8	1267	N(2)	0.880(1)	0.202(1)	0.345(2)	0.5(2)	0.336
9	1245	C(3)	0.808(3)	0.433(2)	0.639(3)	2.7(4)	0.429
10	1215	C(5)	0.446(2)	0.631(1)	0.569(2)	1.1(3)	0.222
11	1107	C(4)	0.653(2)	0.575(2)	0.700(3)	1.8(3)	0.110
13	1004	O(3)	0.294(2)	0.177(1)	0.138(2)	2.2(2)	0.255
16	974	O(2)	0.262(1)	0.8213(8)	0.942(2)	1.6(2)	0.289
17	937	C(7)	0.514(2)	0.382(1)	0.266(3)	0.4(2)	0.121
20	878	O(4)	0.309(1)	0.3297(8)	-0.222(2)	1.0(1)	0.313
21	856	O(1)	0.0467(1)	0.7991(8)	0.468(2)	0.9(2)	0.094
23	739	N(1)	0.638(1)	0.107(1)	-0.044(2)	1.9(2)	0.322
		H(1)	0.237	0.547	0.250	3.00	—
		H(4)	0.957	0.393	0.715	3.00	—
		H(2)	0.934	0.019	0.056	3.00	—
		H(3)	1.006	0.173	0.464	3.00	—
		H(5A)	0.470	0.939	0.635	3.00	—
		H(5B)	0.340	0.924	0.359	3.00	—

* Δ_{ref}-*E* 图的原子参数与最后修正的原子参数之间的差异.

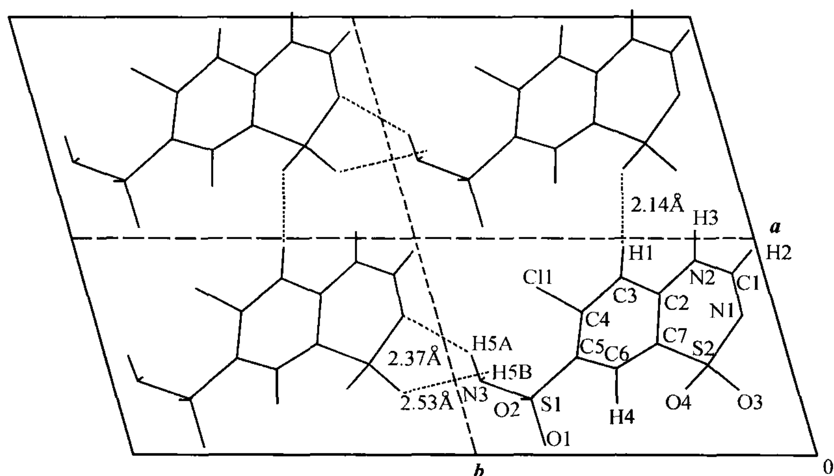


图 7.42　氯噻嗪染料相邻四个分子沿 z 轴的投影图

1. *衍射强度均分法的局限性* 根据不同晶系的面间距计算公式(式 1.25～1.31)和 X 射线晶体学国际表第 1 卷或 A 卷[127]所提供的 230 种空间群的结构因数的表达式,经对每一种空间群同一晶形具有相同晶面间距的衍射强度均分的合理性分析讨论,对于一般晶形中晶面指数(hkl)所得的结果见表 7.29.

表 7.29 230 种空间群(hkl)衍射线采用强度均分法的合理性

晶 系	空间群序号	点群符号	(hkl)均分是否合理
三斜晶系	1～2	C_1, C_i	合理
单斜晶系	3～15	C_2, C_s, C_{2h}	合理
正交晶系	16～74	C_{2v}, D_2, D_{2h}	合理
四方晶系*	75～88	C_4, S_4, C_{4h}	不合理
	89～142	$D_4, C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}$	合理
三角晶系（六角晶系表示）	143～167	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$	不合理
六角晶系	168～176	C_6, C_{3h}, C_{6h}	不合理
	177～194	$D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$	合理
立方晶系*	195～206	T, T_h	不合理
	207～230	O, T_d, O_h	合理

* 不包括具有相同晶面间距,但不属于同一晶形的情况.

以下对 7 个晶系 230 种空间群,属于不同面指数(hkl),具有相同衍射位置,采用衍射强度均分法求解结构振幅$|F|$的合理性进行仔细讨论.

(1)三斜晶系.属于这一晶系的只有两种空间群 C_1^1-P1 和 $C_i^1-P\bar{1}$. 任一面指数(hkl),只有($\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$)晶面与其具有相同的晶面间距 d,二者的结构振幅$|F|$是相同的,因此采用强度均分法是合理的.

(2)单斜晶系.属于这一晶系的点群有 C_2,C_s 和 C_{2h}三种,其空间群有 13 种:C_2^{1-3},C_s^{1-4},C_{2h}^{1-6}. 每一种空间群均可分别选取 y 或 z(或 x)轴为唯一坐标轴,无论选择哪一个轴作为唯一的坐标轴,在该晶系中,任一面指数为(hkl)的衍射线,与其具有相同的晶面间距 d 有:($h\,\bar{k}\,l$),($\bar{h}\,k\,\bar{l}$),($\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$),这 4 个晶面的结构振幅$|F|$都相同,因此单斜晶系可以采用强度均匀法.

(3)正交晶系.属于正交晶系的点群有 C_{2v},D_2 和 D_{2h}三种,共有 59 种空间群:C_{2v}^{1-22},D_2^{1-9} 和 D_{2h}^{1-28}. 正交晶系 $\alpha=\beta=\gamma=90°$,三个坐标轴可以互易,其结果相同,对于任一晶面族$\{hkl\}$具有相同面间距 d 的晶面共有 8 个,它们分别是:(hkl)、($\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$)、($\bar{h}kl$)、($h\,\bar{k}\,\bar{l}$)、($h\,\bar{k}\,l$)、($\bar{h}\,k\,\bar{l}$)、($h\,k\,\bar{l}$)和($\bar{h}\,\bar{k}\,l$). 这些晶面的结构振幅$|F|$都相同,可以采用强度均分的方法.

(4)四方晶系.属于四方晶系的点阵有 C_4、S_4、C_{4h}、C_{4v}、D_4、D_{2d}和 D_{4h}七种,共有 68 种空间群:C_4^{1-6},S_4^{1-2},C_{4h}^{1-6},C_{4v}^{1-12},D_4^{1-10},D_{2d}^{1-12}和 D_{4h}^{1-20}. z 轴为四方晶系的主轴.

在上述的三种低级晶系中，只有属于同一晶形的晶面族才可能具有相同的晶面间距 d，但是对于四方晶系，尚存在有不属于同一晶形的晶面，却具有相同晶面间距 d 的情况，例如($50l$)和($43l$)，($71l$)和($55l$)等，其结构振幅 $|F|$ 必然不同，对于这一类衍射线采用衍射强度均匀法是不合理的. 由于这一类衍射线为数不多，可以在应用单晶结构分析方法求解晶体结构时将其弃舍.

在四方晶系任一晶面族{hkl}中，具有相同晶面间距 d 的晶面共有 16 个，可以分两大类{hkl}和{khl}. 它们分别是：(hkl)，($\bar{h}kl$)，($h\bar{k}l$)，($hk\bar{l}$)，($\bar{h}\bar{k}l$)，($\bar{h}k\bar{l}$)，($h\bar{k}\bar{l}$)，($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)和(khl)，($\bar{k}hl$)，($k\bar{h}l$)，($kh\bar{l}$)，($\bar{k}\bar{h}l$)，($\bar{k}h\bar{l}$)，($k\bar{h}\bar{l}$)，($\bar{k}\bar{h}\bar{l}$). 对于点群 D_4、C_{4v}、D_{2d}和 D_{4h}共 54 种空间群，两大类 16 种晶面的结构振幅 $|F|$ 是相同的，可以采用衍射强度均分的方法. 属于点群 C_4、S_4 和 C_{4h}的 14 个空间群，对于晶面族{hkl}的前 8 种晶面和晶面族{khl}的后 8 种晶面的结构振幅是不相同，不能采用衍射强度均分的方法. 然而对于 $h=k$ 或 $h(k)=0$ 的衍射线，即晶面类型(hhl)、($h0l$)、($hh0$)、($h00$)和($00l$)，可以采用强度均分的方法.

(5)三角晶系. 属于三角晶系的点群有 C_3，C_{3i}，D_3，C_{3v}和 D_{3d} 5 种，共有 25 种空间群：C_3^{1-4}，C_{3i}^{1-2}，D_3^{1-7}，C_{3v}^{1-6}和 D_{3d}^{1-6}. 该晶系全部点群均可用六角点阵表示，在任一晶面族{$hkil$}，$i=-(h+k)$ 中，具有相同晶面间距 d 值的晶面共有 24 个：即(hkl)，($\bar{h}\bar{k}l$)，(k，($\bar{h}+\bar{k}$)，l)，($\bar{k}$，($h+k$)，l)，(($h+k$)，$\bar{k}$，l)，(($\bar{h}+\bar{k}$)，k，l)，(khl)，($\bar{k}\bar{h}l$). (($h+k$)，$\bar{h}$，l)，(($\bar{h}+\bar{k}$)，h，l)，($\bar{h}$，($h+k$)，l)，(h，($\bar{h}+\bar{k}$)，l)及其他们 l 为负值的面指数. 对于 D_3、C_{3v}和 D_{3d} 3 种点群，{hkl}和{khl}两类晶面族结构振幅不同；对于 C_3 和 C_{3i}点群，{hkl}，{$hk\bar{l}$}，{khl}和{$kh\bar{l}$}四类晶面族的结构振幅不同. 因此用六角点阵表示的三角晶系的全部点群的(hkl)衍射线的强度不能采用强度均分的方法. 然而当 $k=h$，或 $l=0$ 时，即(hhl)或($hk0$)两类型衍射，对于 D_3，C_{3v}和 D_{3d}三个点群，衍射强度可以均分；而对于 C_3 和 C_{3i}两个点群，则只有当 $k=h$ 或 0，同时 $l=0$ 时的($hh0$)和($h00$)衍射面，才能采用衍射强度均分法.

在三角晶系中，同时可用菱形点阵表示的空间群有 7 种：C_3^4-R3，$C_{3i}^2-R\bar{3}$，D_3^7-R32，C_{3v}^5-R3m，C_{3v}^6-R3c，$D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 和 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$. 具有相同晶面间距 d 值的有 12 个晶面：(hkl)，(hlk)，(khl)，(klh)，(lhk)，(lkh)和($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)，($\bar{h}\bar{l}\bar{k}$)，($\bar{k}\bar{h}\bar{l}$)，($\bar{k}\bar{l}\bar{h}$)，($\bar{l}\bar{h}\bar{k}$)，($\bar{l}\bar{k}\bar{h}$). 对于后 5 种空间群，即 D_3^7-R32，C_{3v}^5-R3m，C_{3v}^6-R3c，$D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 和 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$，相同晶面间距 d 值的衍射面的结构振幅相同，采用强度均分法是合理的. 对于前两种空群间，即 $C_3^4-R\bar{3}$ 和 $C_{3i}^2-R\bar{3}$，(hkl)，(klh)，(lhk)，($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)，($\bar{k}\bar{l}\bar{h}$)，($\bar{l}\bar{h}\bar{k}$)和(hlk)，(khl)，(lkh)，($\bar{h}\bar{l}\bar{k}$)，($\bar{k}\bar{h}\bar{l}$)，($\bar{l}\bar{k}\bar{h}$)两组衍射面的结构振幅不相等，因此对于这两种空群的(hkl)衍射线的强度不能采用均分法.

(6)六角晶系. 属于六角晶系有 C_6，C_{3h}，C_{6h}，D_6，C_{6v}，D_{3h}和 D_{6h} 7 种点群，包括

27 种空间群：C_6^{1-6}，C_{3h}^1，C_{6h}^{1-2}，D_6^{1-6}，C_{6v}^{1-4}，D_{3h}^{1-4}和 D_{6h}^{1-4}. 与三角晶系用六角点阵表示的情况相同，六角晶面族{hkl}具有相同晶面间距 d 的晶面有 24 个. 按照结构振幅可以分为{hkl}和{khl}两类. 对于 D_6，C_{6v}，D_{3h}和 D_{6h}点群所包括的 18 种空间群{hkl}和{khl}两类晶面的结构振幅相等，采用衍射强度均分法是合理的. 对于属于 C_6、C_{3h}和 C_{6h}点群的 9 种空间群{hkl}和{khl}两类晶面的结构振幅不相等，对于{hkl}衍射线则不能采用强度均分法. 但对于 $k=h$ 或 0 的(hhl)和(h0l)衍射线则可以采用衍射强度均分法.

(7)立方晶系. 属于立方晶系的有 T，T_h，O，T_d 和 O_h 5 种点群，包括 36 种空间群：T^{1-5}，T_h^{1-7}，O^{1-8}，T_d^{1-6} 和 O_h^{1-10}. 与四方晶系相同，不属于同一晶面族的晶面，可能具有相同的晶面间距 d 值的情况，例如(300)与(221)，(410)与(322)，(411)与(330)，(50l)与(43l)，(511)与(333)，(522)与(441)，(611)与(532)，(621)与(540)、(443)，(630)与(542)，(71l)与(55l)…，它们结构振幅必然不会相同，对于这一类衍射不能采用强度均分法求解衍射强度，在根据粉末衍射数据，应用单晶结构分析方法求解晶体结构时，只好将它们弃舍.

立方晶系由于其高对称性，根据晶面指数(hkl)与晶面间距 d 的关系（见式(1.25)），三个晶面指数 h，k，l 位置互换和不同方向（晶面指数的正、负值），其晶面间距 d 值都是相同的，因此，任一晶面族{hkl}具有相同 d 值的晶面共有 48 个. 对于属于 O、T_d 和 O_h 3 个点群的 24 种空间群，这 48 个晶面的结构振幅是相等的，可以采用强度均分的方法. 而对于 T 和 T_h 点群的 12 种空间群，这 48 个晶面具有两种不同的结构振幅，因此 T 和 T_h 点群的(hkl)衍射线的强度不能采用均分法. 但晶面指数中有二个以上面指数相同时，例如(hhl)的 24 个晶面，(hh0)的 12 个晶面，(hhh)的 8 个晶面和(h00)的 6 个晶面的结构振幅则是相同的，对于这些晶面的衍射强度是可以采用强度均分方法.

从以上对 7 个晶系的分析中可以看出，如果只考虑属于同一晶面族{hkl}，具有相同晶面间距 d 值的衍射强度，采用强度均分方法不合理的空间群共有 60 种（其中三角晶系的 5 种空间群用菱形点阵表示时，则可以采用(hkl)衍射强度的均分法），约占空间群总数的四分之一，且都属于中级和高级晶系. 近年来根据粉末衍射数据，利用单晶结构分析方法测定晶体结构的报导很多，表 7.21 所列的是应用粉末衍射数据用单晶结构分析方法测定的晶体结构，绝大多数都是属于三斜、单斜和正交等低级晶系，除了 1 个结合红外光谱测定离子基团外，其余的均不属于这 55 种空间群，即(hkl)衍射线的强度均可以均分. 在这方面进行了大量研究工作的 Le Bail[128] 在评价粉末衍射法测定晶体结构有效性的同时，指出这一方法的成功率为 80%左右，这一结果与衍射强度均分法的合理性约占空间群 75%是相一致的.

对于低对称性的三斜晶系、单斜晶系和正交晶系，同一晶面族{hkl}的衍射强度可以通过均分法获得，且由于粉末法测定晶体结构的经验尝试法，计算机模拟法

等对于低对称性的晶体结构测定比较困难,因此根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法十分适合于低对称性晶体结构的测定,当然其前提条件是对待测相的正确指标化以及点阵常数精确测定和空间群的正确确定,这无疑需要准确性和分辨率高的粉末衍射数据.

2. *克服衍射强度不能均分的方法*

(1)强度均分法对上述 55 种空间群的(hkl)衍射线不适用. 这种由晶体结构本征所产生的衍射峰的重叠是无法通过提高粉末衍射分辨率加以改善的. 然而从上一节的讨论分析中可以看出,这 55 种空间群不是所有的衍射线重叠强度都是不能均分的,只要在粉末衍射图谱中存在足够多的可均分的衍射线,例如立方晶系 T_h,T 点群的 $h=k$,或 l;六角晶系 C_6,C_{6h},C_{3h}点群的 $k=h$ 或 0;三角晶系 D_3,C_{3v},D_{3d}点群的 $h=k$,或 $l=0$;四方晶系 C_4,S_4,C_{4h}点群的 $h=k$ 或 $k=0$ 的衍射线,可利用这些可均分的衍射线求解晶体的初结构,特别是在晶体结构中含有对衍射强度起重要作用的重原子位置,应用 LAZY 程序,计算(hkl)各晶面的衍射强度,分割不能均分的重叠峰各晶面的强度,把这部分衍射线新分割的强度,也输入求解晶体结构的分析程序,重新求解原子位置,重复对强度不能均分的重叠峰进行强度的重新分配,反复进行这些步骤直至满意的结果,当然这种做法对一些由轻原子起决定的衍射线强度的分割,可能无济于事.

(2)应用织构法分割不能用均分法的重叠峰的衍射强度. 粉末衍射法择优取向修正衍射强度的关系式见第四章 §4.3.8 节叙述. 在应用单晶结构分析方法,根据粉末衍射数据,在用从头算方法测定晶体结构工作中,衍射强度的精确性是结构分析成败的关键,通常衍射强度需要经过择优取向的修正. 用于精确修正粉末衍射强度的择优取向修正关系式的理论和实用计算机程序,有关文献进行了讨论,例如参考文献[129~134]. 择优取向关系式同时可用于相同晶面间距 d 值重叠峰衍射强度的分配. 当然,织构法同样也可以应用于非相等 d 值重叠峰的分离.

(i)同一组分不同择优取向(织构)的测试法[133].

衍射强度 I_0,由于受择优取向的影响后的强度为 I'_0

$$I'_0 = I_0 f(G,\alpha) \tag{7.59}$$

对于 n 个衍射线的重叠峰,式(7.59)转变为式(7.60)

$$I'_0 = \sum_{i=1}^{n} I_{0i} f(G,\alpha_i) \tag{7.60}$$

$f(G,\alpha)$为择优取向的函数,其表达式见第四章 §4.3.8 节.

这个方法的基本依据基于如下假设:(1)n 个衍射线重叠峰的衍射强度 I'_0 可被精确测定;(2)择优取向因子 α_i 可被推导出来,并可计算 $f(G,\alpha)$ 函数的系数;(3)不同织构试样的测试数目m必须大于或等于n,从而可建立n个线性方程式

$$I'_{0,m} = \sum_{i=1}^{n} I_{0,i} f(G_m, \alpha_i) \tag{7.61}$$

相同晶面间距 d,不同衍射强度的衍射线通常只有两组,只需要两种不同织构试样的测试结果,求解式(7.61)联立方程组,即可获得它们的衍射强度 $I_{0,i}$. 如果不同织构测试样品多于2,则用最小二乘方法解式(7.61)方程组求衍射强度 $I_{0,i}$.

对于受压力容易产生织构的试样,用布拉格-布伦塔诺型衍射仪进行测试时,当试样压入样品架,前面受力大,必然产生比较大的织构;背面受力小,其织构也将较小. 因而可用同一样品前面和背面进行测试,可获得预期的结果. 参考文献[133]应用实验室衍射设备,对 $ZnMo_3O_{10}\cdot3.75H_2O$, $(NH_4)_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$ 和 $K_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$ 三种试样,测定同一组分不同织构样品的衍射图谱,应用 $f(G,\alpha)=\exp(G\cos2\alpha)$ 函数,分割重叠峰强度与晶体结构计算结果相一致.

(ii)织构试样极图法[135]. 上一节叙述的同一组分不同织构的测试法,实验设备比较简便,但必须制备几种不同织构的试样,因而可能在实用性方面将会受到限制. 极图法只需要一个织构的样品[136],但在装置上要求在通用衍射仪的样品台上附加倾斜和转动的附件,同时使用高强度的平行入射 X 射线.

带有织构的粉末试样,是介于完全随机取向的理想粉末试样与单晶体试样之间,因此织构试样比理想的粉末试样获得更多的衍射强度信息. 图7.43是两个具有相同晶面间距 d(即相同衍射角 2θ)在上述三种情况下的三维衍射强度分布. 对于单晶体(图7.43(a))每一个衍射面只有一个取向,因此只有两个取向发生衍射,只能得到两个分离的衍射点. 对于理想粉末(图7.43(c)),衍射面的取向具相等的出现机率,两个衍射面的所有取向都发生衍射,在整个半圆球的衍射强度是相同的. 对于织构试样(图7.43(b)),晶粒是择优取向,衍射面的取向不是随机的,而是集中在某一方向,所以这两个衍射在空间是分开的,但不如单晶体那样敏锐.

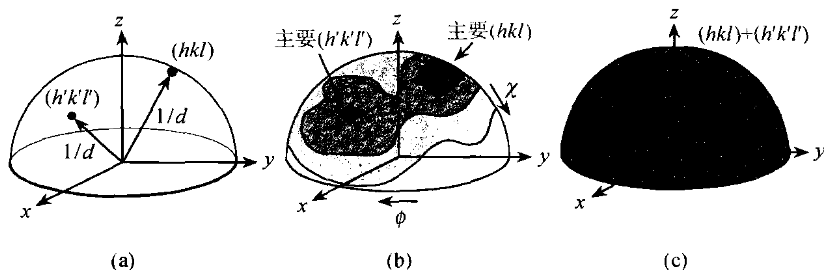


图7.43　两个相同晶面间距 d 值的三维衍射强度分布

(a)单晶;(b)织构试样;(c)理想粉末试样

在半圆球上衍射强度的起伏波动反映了试样中晶粒取向的分布,假如只存在一个衍射,其归一化的强度分布投影称为极图,根据足够多的极图可测定择优取向分布函数,以后计算全部衍射的强度变化. 图7.43(b)是两个衍射在半圆球上有

限数据点的重叠合. 从图 7.43(b)可见,织构多晶试样的衍射强度取决于试样对入射 X 射线的取向. 所以测定织构的设备,必须在普通的衍射仪上附加上两个圆,如图 7.44 所示的试样倾斜转动 χ 和垂直于试样轴转动 ϕ.

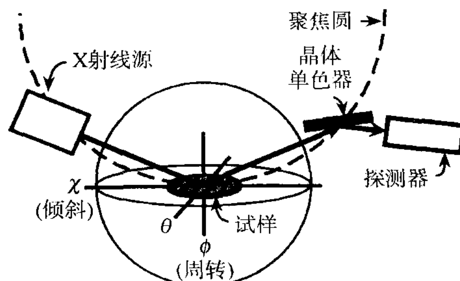


图 7.44　测定织构衍射仪的示意图

例如对于点群为 C_{4h},C_4 和 S_4 的四方晶系,{$hk0$} 晶面族的 8 个衍射面的晶面间距 d 相同,但衍射强度则分为两组:$I_{hk0} = I_{\bar{k}h0} = I_{\bar{h}\bar{k}0} = I_{k\bar{h}0} \neq I_{kh0} = I_{\bar{h}k0} = I_{\bar{k}\bar{h}0} = I_{h\bar{k}0}$. 制备织构样品,在衍射仪上调节倾斜角 χ,使大部分晶粒的($hk0$)衍射面的法线(即 z 轴)与入射线和反射线在一个平面上,调节试样入射角和相应的 2θ 使满足布拉格衍射. 转动 ϕ 角(见图 7.44),使其依次通过图 7.45 所示的{$hk0$}晶面族. 如果完全取向,则如同单晶体,获得各衍射面的强度. 如果是择优取向,则可提供完全随机粉末衍射($hk0$)重叠峰强度合理分割的依据. 但是如果粉末衍射仪不能调节倾斜角 χ 或调节倾斜角 χ 难以获得所需要的取向,则必须用三维极图法,极图的测量可参阅参考文献[137].

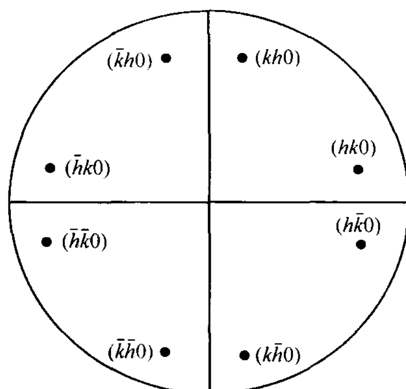


图 7.45　四方晶系($hk0$)晶面沿 z 轴投影

当用织构法测定试样的衍射强度时,收集数据的要求:①无织构标准样品的测量,以标定设备. ②测量织构试样几个单一衍射面的极图数据,用以测定晶粒的取向. ③测量几种取向样品的衍射全谱. 在 2θ 位置织构样品的衍射强度 $Y(2\theta,\chi,\phi)$

可用式(7.62)表示

$$Y(2\theta,\chi,\phi) = \sum_{\mathrm{H}} I_{\mathrm{H}} P_{\mathrm{H}}(\chi,\phi) f(2\theta - 2\theta_{\mathrm{H}}) \tag{7.62}$$

式中总和符号 $\sum_{\mathrm{H}}$ 是在 2θ 位置全部衍射强度贡献的总和，I_{H} 为(hkl)衍射的积分强度，$f(2\theta-2\theta_{\mathrm{H}})$ 为峰形函数，$P_{\mathrm{H}}(\chi,\phi)$ 是(hkl)极密度分布函数，它可从所测定的极图求得. 因此，I_{H} 值可依据衍射全谱推导而得. 实验表明，极密度分布函数 $P_{\mathrm{H}}(\chi,\phi)$ 如果准确知道，则可以很好地分离重叠峰的各衍射线的强度值.

织构法可同样地应用于包括非等值晶面间距 d，任何晶系重叠峰的各衍射线的分离和强度的确定. Wessel 等[135]成功地应用织构法测定了UTD-1分子筛的晶体结构，UTD-1 属单斜晶系，空间群为 Pc，点阵常数为 $a=14.9633$Å，$b=8.4704$Å，$c=30.0098$Å，$\beta=102.667°$. 粉末衍射图谱重叠严重. 应用高强度同步辐射平行光源收集了含织构的类针状 UTD-1 晶体 7 种衍射面的极图和 5 个择优取向的全衍射图. 假设空间群为 $P2_1/c$ 提取各衍射线的衍射强度，应用直接法产生 E 图. 随后以 Pc 为空间群，用里特沃尔德法修正了不对称单胞中 69 个非氢原子的位置，获得了正确的不对称单胞含 117 个(含 48 个氢原子)原子位置，Co 复合物在 14-环沟道中完全有序排列的复杂结构.

7.6.4 单晶结构分析基本原理概述[138~145]

1. 结构因数 F_{hkl} 与电子密度函数 $\rho(xyz)$　结构因数是某一衍射方向 hkl 上晶胞内所有原子散射波叠加而成的合成波(见第四章§4.3.4 节). F_{hkl} 称为(hkl)衍射的结构因数，它的模 $|F_{hkl}|$ 称为结构振幅. 结构因数与晶胞中的原子种类、数量和所占据的位置有关.

晶胞中有 n 个原子，每个原子的散射因数分别为 $f_1, f_2, \cdots, f_j, \cdots, f_n$，它们与原点的周相差(称为相角)分别为 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_j, \cdots, \phi_n$，则其结构因数 F_{hkl} 为：

$$F_{hkl} = f_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_1} + f_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_2} \cdots\cdots + f_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_n} = \sum_{j=1}^{n} f_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_n} \tag{7.63}$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_{hkl}} \tag{7.64}$$

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{晶胞内所有原子在 } hkl \text{ 方向散射波的振幅}}{\text{一个电子在同一方向散射波的振幅}}$$

$$\phi_{hkl} = 2\pi(hx + ky + lz)$$

晶胞中原子的位置可以用电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 来表示，它表示晶胞中距离原点的分数坐标为(xyz)处的电子密度，即该处单位体积内的电子数. 电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 中电子密度极大值的位置，即为原子的中心位置，原子序愈大的原子由于核外电子数愈多，其电子密度也愈大. $\rho(xyz)$ 是由全部衍射 hkl 的结构因数 F_{hkl} 通过傅里叶加和得到的，即电子密度函数的傅里叶变换是结构因数，结构因数

的傅里叶反变换是电子密度函数. 对于整个晶胞,它们的关系可写成:

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{7.65}$$

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz)\ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \tag{7.66}$$

(1)电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 的性质

(i)当晶体具有对称中心,并把原点定在对称中心时,在这种情况下,由于 ϕ_{hkl} 只可能是 0 或 π,则结构因数 F_{hkl} 和电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 分别为

$$F_{hkl} = \pm |F_{hkl}| \tag{7.67}$$

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \tag{7.68}$$

(ii)当衍射指数 h,k,l 都为 0 时,其结构因数 $F_{(000)}$ 为整个晶胞中所含的电子数目,它对各处的贡献都是相同的,各处电子密度是各项电子密度的叠加,因此电子密度分布函数本应都是正值. 但实际上 $F_{(000)}$ 的数据收集不到,在级数求和时,就缺少了 $F_{(000)}$ 项,使得基线往上移动,因而电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 可能出现负值,如要真正求得某一位置单位体积的电子密度 $e/\text{Å}^3$ 时,则需要加上 $F_{(000)}$ 项的作用.

(iii)当用傅里叶级数求和来恢复一个周期函数时,级数的项数应该是无穷多的,在推导电子密度分布函数时,h,k,l 是从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 取值. 但在实际实验工作中,所收集的衍射数据总是有限的. h,k,l 收集的范围与晶体晶胞的大小,以及所使用 X 射线辐射的波长有关.

由于用有限的 h,k,l 数据进行加和,同时实验数据还可能存在误差,因此所得出的电子密度分布函数只能是近似的. 这种由于 h,k,l 取值数目有限,而使级数中断所带来的影响,称为级数的断尾效应. 断尾效应将可能导致电子密度弥散、峰加宽、相互靠近原子的电子密度分布函数连在一起,不易分辨,甚至出现不正常的"鬼峰".

(2)电子密度分布函数截面图. 根据三维结构因数进行傅里叶反变换所得到是三维空间的电子密度分布函数,三维图像在二维平面上不易于观察. 通常将三维电子密度函数取出某些截面进行计算,即将 x,y,z 中的某一个定为常数,计算二维截面的电子密度分布函数,即称为二维截面图.

例如在 z 轴取一定的间隔,计算一系列 $\rho(xyz_n)$,z_n 为定值,则

$$\begin{aligned} \rho(x,y,z_1) &= V^{-1} \sum_h \sum_k \Big[\sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i l z_1} \Big] e^{-2\pi i(hx+ky)} \\ \rho(x,y,z_n) &= V^{-1} \sum_h \sum_k \Big[\sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i l z_n} \Big] e^{-2\pi i(hx+ky)} \end{aligned} \tag{7.69}$$

计算先对 l 加和,后再对 h,k 进行加和. 根据晶体结构的实际情况,一般取垂直于最短轴平面,间隔的大小取值取决于晶胞参数的大小和晶体的复杂程度而定.

(3)电子密度分布函数的投影. 对于某一轴长比较短的简单晶体结构,其电子密度分布函数也可只计算沿这一方向的投影,假设电子密度 $\rho(xyz)$ 沿 z 轴投影到 x-y 平面上,晶胞在此投影面上的面积为 S_{ab},则电子密度分布函数 $\rho(xy)$ 为:

$$\rho(xy) = S_{ab}^{-1}\sum_{h}\sum_{k}F_{hk0}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(hx+ky)} \tag{7.70}$$

计算电子密度分布函数,必须知道结构因数,但通过实验测得的是结构振幅 $|F|$,计算相角需要原子坐标,解决相角问题是测定电子密度分布函数的关键. 因此单晶结构分析方法测定晶体结构,实质上就是测定相角的方法,目前单晶结构分析方法中比较通用的方法有帕特森法和直接法.

2. **帕特森函数法**　由衍射强度数据推算得的是结构振幅 $|F_{hkl}|^2$,对结构振幅 $|F_{hkl}|^2$ 的数值作傅里叶反变换,可求出原子向量分布函数,称为帕特森函数,用 $P(uvw)$ 表示

$$P(uvw) = V_0^{-1}\sum\sum_{-\infty}^{\infty}\sum|F_{hkl}|^2\exp[-2\pi\mathrm{i}(hu+kv+lw)] \tag{7.71}$$

式(7.71)的含义是指晶胞中 (x,y,z) 的电子密度 $\rho(xyz)$ 和 $(x+u,y+v,z+w)$ 处的电子密度 $\rho(x+u,y+v,z+w)$ 的卷积:

$$P(uvw) = \int_0^1\int_0^1\int_0^1\rho(xyz)\cdot\rho(x+u,y+v,z+w)V\mathrm{d}V \tag{7.72}$$

$P(uvw)$ 表示在周期分数坐标 u, v, w 处的函数值,它代表了晶胞三个轴向坐标差为 u,v,w 的两点电子密度乘积加和的平均值,它所反映的是晶体结构中每一对原子间的向量峰,峰的位置表示每对原子在空间的相对位置,峰的高度与其相联系的两个原子的电子数的乘积成正比,因此帕特森函数为测定晶体结构提供了重要的信息.

如果晶胞中有 n 个原子,在电子密度分布函数图上就有 n 个极大值,但与其相应的,在帕特森函数中,除了在原点处,相互叠加形成一个大的向量峰(原点峰)外,非原点峰的理论数目应为 $n(n-1)$ 个,但是由于在三维向量空间,峰的数目很多,可能出现重叠,而使实际衍射峰的数目减少,晶体的对称性愈高,向量峰的重叠愈多,实际衍射峰的数目就愈少.

在帕特森函数中,按峰的形成可以分为两类:一类是同一套等效点系联系起来的原子所形成的峰,称为 Harker 峰,另一类是非同一套等效点系原子间所形成的峰,称为非 Harker 峰.

如果所要测定结构的晶体是由原子序相近的原子所组成,包括在一个不对称单位含有多个重原子,其向量彼此会有很多重叠,峰的高度相近,不易辨认,给结构分析工作和原子位置的确定带来困难.

帕特森函数法比较适用于含有少量重原子,以及次重原子和相对轻的原子的晶体的结构分析,重原子法是利用帕特森函数法测定晶体结构最广泛的方法,一般

步骤可归纳为：

（1）根据晶体所属的空间群和单胞中各类原子的数目和晶体的性质，判断晶体中各原子可能占据的等效点系.

（2）了解处于同一套等效点系上原子分布的特点及相应的向量峰分布的特点及可能的位置.

（3）对含有重原子的晶体，分析重原子可能的等效点系及它们形成的 Harker 峰，从而推导出其坐标，如果在不对称区域内含有 1 个以上的重原子，在分析重原子向量时，还应该充分考虑非 Harker 峰.

（4）在重原子位置被确定后，进而根据帕特森函数中等强度的非 Harker 峰和强度较弱的 Harker 峰，分析它们可能属于的重 - 轻原子间和轻 - 轻原子间的向量峰，从而确定其他原子所占据的等效点系.

（5）在用重原子法得到某个重原子的位置之后，也可根据这个重原子的坐标信息进行帕特森函数的一系列平移和重叠操作，以便求出其他重原子及轻原子的位置. 常用的方法有最小函数法、加权函数法、乘积函数法等. 也可以根据重原子法求出的重原子坐标，通过电子密度函数分布的傅里叶合成和差值傅里叶变换求出其他原子的位置.

3. *直接法*　直接法是晶体结构分析中常用的、有效的一种方法，它不求助于结构化学信息，而是通过数学统计的方法和对比方法直接从观察到的结构振幅推导出结构因数相角的方法. 直接法的产生和发展是基于这样一种认识：即虽然实验测量的数据只是衍射强度，但在结构因数之间，以及结构因数相角和结构振幅之间应存在着一定的关系. 因此，相角信息包含在实验测得的大量的衍射强度数据之中，分析衍射强度数据可以获得相角.

直接法推导的主要依据如下：

（1）在一个晶体结构中，任一位置的电子密度都应是正值，即不会小于零. 推演出表示结构因数之间相互关系的一系列不等式.

（2）所收集的衍射强度数据，要大大地超过晶胞中待测的原子坐标参数，而且原子位置和结构因数都呈现统计分布，可采用概率论推导各个衍射的相角.

（3）显示原子的那部分电子密度具有球形对称，且电子主要处于原子核周围很小的范围内.

（i）归一化结构因数. 直接法中使用归一化结构因数 E_{H} 代替结构因数 F_{H}，E_{H} 的定义如下：

$$E_{\mathrm{H}} = F_{\mathrm{H}} \Big/ \sqrt{\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2} \tag{7.73}$$

$$| E_{\mathrm{H}} |^2 = | F_{\mathrm{H}} |^2 \Big/ \varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2 \tag{7.74}$$

其中 ε 为与晶体对称性有关的整数,因此,归一化结构因数等于单位结构因数乘上一个标度因子. 对于各点群中各类型衍射的 ε 值见表 7.30.

E_H替代 F_H的结果,将正空间的真实结构中的球原子模型变成点原子模型,消除了倒易空间中 $|F_H|$ 随 $\sin\theta/\lambda$ 而下降的因素,统一不同结构因数之间的差异,便于数学计算. E 值的分布不依赖于晶胞的大小和内容,而与结构中的中心对称性有关. 具有中心对称结构和非中心对称结构的归一化结构因数的威尔森分布分别见式(7.75)和式(7.76),它们的平均值见表 7.31.

中心对称

$$P(E) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}}\exp(E^2/2) \tag{7.75}$$

非中心对称

$$P(E) \approx 2|E|\exp(-|E|^2) \tag{7.76}$$

表 7.30 不同点群初基晶胞的 ε 值[146]

(i)三斜晶系,单斜晶系,正交晶系

点群	M	(hkl)	($0kl$)	($h0l$)	($hk0$)	($h00$)	($0k0$)	($00l$)
1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\bar{1}$	2	1	1	1	1	1	1	1
2*	2	1	1	1	1	1	2	1
m*	2	1	1	2	1	2	1	2
$2/m$*	4	1	1	2	1	2	2	2
222	4	1	1	1	1	2	2	2
$mm2$†	4	1	2	2	1	2	2	4
mmm	8	1	2	2	2	4	4	4

* y 为唯一轴　　†z 为唯一轴

(ii)四方晶系

点群	M	(hkl)	($h0l$) ($0kl$)	($h\bar{h}l$) (hhl)	($hk0$)	($h\bar{h}0$) ($hh0$)	($h00$) ($0k0$)	($00l$)
4	4	1	1	1	1	1	1	4
$\bar{4}$	4	1	1	1	1	1	1	2
$4/m$	8	1	1	1	2	2	2	4
422	8	1	1	1	1	2	2	4
$4mm$	8	1	2	2	1	2	2	8
$\bar{4}2m$	8	1	1	2	1	2	2	4
$\bar{4}m2$	8	1	2	1	1	2	2	4
$4/mmm$	16	1	2	2	2	4	4	8

续表

(iii)三角和六角晶系

(a)六角晶胞

点群	M	(hkl)	$(hk0)$	(hhl), $(h,2\bar{h},l)$ $(2h,\bar{h},l)$	$(hh0)$, $(h,2\bar{h},0)$ $(2h,\bar{h},0)$	$(h0l)$, $(0kl)$ $(h\bar{h}l)$	$(h00)$, $(0k0)$ $(h\bar{h}0)$	$(00l)$
3	3	1	1	1	1	1	1	3
$\bar{3}$	6	1	1	1	1	1	1	3
312	6	1	1	1	1	1	2	3
321	6	1	1	1	2	1	1	3
$31m$	6	1	1	2	2	1	1	6
$3m1$	6	1	1	1	1	2	2	6
$\bar{3}1m$	12	1	1	2	2	1	2	6
$\bar{3}m1$	12	1	1	1	2	2	2	6
6	6	1	1	1	1	1	1	6
$\bar{6}$	6	1	2	1	2	1	2	3
$6/m$	12	1	2	1	2	1	2	6
622	12	1	1	1	2	1	2	6
$6mm$	12	1	1	2	2	2	2	12
$\bar{6}m2$	12	1	2	1	2	2	4	6
$\bar{6}2m$	12	1	2	2	4	1	2	6
$6/mmm$	24	1	2	2	4	2	4	12

(b)初基菱形晶胞

点群	M	(hkl) $(0kl),(h0l),(hk0)$ $(h\bar{h}l),(hk\bar{h}),(h\bar{l}l)$	$(hhl),(hkh),(hll)$ $(hh0),(h0h),(0ll)$ $(\bar{h}hh),(h\bar{h}h),(hh\bar{h})$ $(h00),(0k0),(00l)$	$(h\bar{h}0)$ $(h0\bar{h})$ $(0\bar{l}l)$	(hhh)
3	3	1	1	1	3
$\bar{3}$	6	1	1	1	3
32	6	1	1	2	3
$3m$	6	1	2	1	6
$\bar{3}m$	12	1	2	2	6

(iv)立方晶系

点群	M	(hkl)	$(hhl),(h\bar{h}l)$ $(hkh),(hk\bar{h})$ $(hll),(h\bar{l}l)$	$(hhh),(\bar{h}hh)$ $(h\bar{h}h),(hh\bar{h})$	$(0kl)$ $(h0l)$ $(hk0)$	$(hh0),(h\bar{h}0)$ $(h0h),(h0\bar{h})$ $(0ll),(0\bar{l}l)$	$(h00)$ $(0k0)$ $(00l)$
23	12	1	1	3	1	1	2
$m3$	24	1	1	3	2	2	4
432	24	1	1	3	1	2	4
$\bar{4}3m$	24	1	2	6	1	2	4
$m3m$	48	1	2	6	2	4	8

注:M 为点群的秩

对于非初基晶胞,必须乘上晶胞的阵点数,体心和基面心为 2,六角 - 菱形晶胞为 3,面心晶胞为 4.

表 7.31 中心对称和非中心对称威尔森分布的平均理论值

平均项目	中心对称	非中心对称
$\langle \|E_H\|^2 \rangle$	1.00	1.00
$\langle \|E_H\| \rangle$	0.798	0.886
$\langle \|E_H^2 - 1\| \rangle$	0.968	0.736

用 E_H作傅里叶反变换计算得的 $\rho_E(xyz)$图,称为 E 图:

$$\rho_E(xyz) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} E_{hkl} \exp - 2\pi i(hx + ky + lz) \tag{7.77}$$

(ii)结构因数相角信息的不等式与 $\sum 1$ 关系. 结构因数之间存在着不等式关系,利用这些不等式关系可以推导出有关结构因数的相角信息. 根据柯西不等式,对于单位结构因数 U,可以推导出衍射指数 H(表示 hkl)与 2H 单位结构因数 U 之间的关系.

$$|U_H|^2 \leqslant (1 + U_{2H})$$
$$U_{2H} \geqslant 2U_H^2 - 1 \tag{7.78}$$

从式(7.78)可以看出,当单位结构振幅 $|U_H|$ 和 $|U_{2H}|$ 都是足够大时,可以从 $|U_H|$ 的符号推导出 $|U_{2H}|$ 的符号,或从 $|U_{2H}|$ 推导出 $|U_H|$ 的符号.

利用两个衍射面单位结构因数的和或差,还可以推导出另一种不等式,以 S_H 表示 U_H的符号.

$$(|U_H| + |U_{H'}|)^2 \leqslant (1 + S_H S_{H'} U_{H+H'})(1 + S_H S_{H'} U_{H-H'})$$

或

$$(|U_H| + |U_{H'}|)^2 \leqslant (1 + S_H S_{H'} S_{H+H'} |U_{H+H'}|)(1 + S_H S_{H'} S_{H+H'} |U_{H-H'}|) \tag{7.79}$$

式(7.79)表明,如果 U_H 和 $U_{H'}$ 都足够大,则符号三重积 $S_H S_{H'} S_{H+H'}$ 及 $S_H S_{H'} S_{H-H'}$ 为正,三重积为正的关系式为:

$$S_H S_{H'} S_{H+H'} = 1 \tag{7.80}$$

$$S_H S_{H'} S_{H-H'} = 1 \tag{7.81}$$

式(7.80)和(7.81)分别为两个衍射指数相加或相减为第三个衍射指数时,它们的结构因数之间的符号关系. 即当知道两个衍射指数的符号时,第三个衍射指数的符号就可以被推导出来. 见表 7.32 所示的例子.

表 7.32 S_H 和 $S_{H'}$ 衍射指数与 $S_{H+H'}$ 和 $S_{H-H'}$ 衍射指数的符号关系

S_H	$S_{H'}$	$S_{H+H'}$	$S_{H-H'}$
(202)	(110)	(312)	$(1\bar{1}2)$
+	+	+	+
+	−	−	−
−	+	−	−
−	−	+	+

(iii) Sayre 等式与 $\sum 2$ 关系. 根据不等式,必须 $|U|$ 值足够大时,式(7.80)和式(7.81)才能成立,Sayre 等人提出,即使 $|U|$ 值比不等式(7.79)所要求的小时,关系式(7.80)和式(7.81)仍然成立,并提出下式(7.82).

$$F_{\mathrm{H}}=\frac{C_{\mathrm{H}}}{V}\sum F_{\mathrm{H}'}F_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'} \tag{7.82}$$

式(7.82)中的 C_{H} 是一个标度因子,V 为晶胞体积. 式(7.82)表明任何一个结构因数 F_{hkl} 都可以从许多衍射指数之和为 hkl 的各对衍射的乘积加和而得到. 例如 F_{123} 可以从 F_{232} 和 $F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$, F_{264} 和 $F_{\bar{1}\bar{4}\bar{1}}$,以及 F_{325} 和 $F_{\bar{2}0\bar{2}}$ 等求得.

凡是两个衍射指数相加(或相减)为第三指数时,结构因数之间的符号关系为:

$$S(F_{\mathrm{H}})S(F_{\mathrm{H}'})\approx S(F_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'})\text{ 或 }S(F_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'}) \tag{7.83}$$

在实际应用中通常用 E 代替 F,式(7.84)就是直接法中广泛应用的 $\sum 2$ 关系.

$$S(E_{\mathrm{H}})S(E_{\mathrm{H}'})\approx S(E_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'})\text{ 或 }S(E_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'}) \tag{7.84}$$

式(7.83)和式(7.84)中的≈符号,表示 $\sum 2$ 关系式的正确程度有一个概率问题. 例如对于中心对称的晶体,当 E 值很好满足时,判断 E_{H} 为"+"的概率为:

$$P_{+}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\tanh\left\{\delta_3\delta_2^{-3/2}\,|E_{\mathrm{H}}|\sum_{j=1}^{r}|E_{\mathrm{H}'}E_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'}|\right\} \tag{7.85}$$

式中 $\tanh$ 为双曲正切函数,$\delta_n=\sum_{j=1}^{N}Z_j^n$,$Z$ 为原子序数,$\delta_3/\delta_2^{3/2}=1/\sqrt{N}$,$r$ 为三重积的个数,N 为晶胞中的原子数目.

(iv) 用直接法解晶体结构的步骤.

(a) 从分峰后的粉末衍射数据中计算各衍射线(hkl)的归一化结构因子 $|E_{\mathrm{H}}|$.

(b) 计算 $\langle|E_{\mathrm{H}}|^2\rangle$, $\langle|E_{\mathrm{H}}|\rangle$ 和 $\langle|E_{\mathrm{H}}^2-1|\rangle$ 等数值,与威尔森分布(表 7.31)比较,判断晶体是否具有对称中心,从 X 射线衍射群结果确定晶体的空间群.

(c) 将 $|E_{\mathrm{H}}|$ 值按照大小的顺序排列,挑选 $|E_{\mathrm{H}}|$ 值较大的衍射,一般约取 15% 的衍射,其中包括表 7.33 所列的 8 种不同晶面指数类型. 在一般情况下,$|E_{\mathrm{H}}|>1.2\sim1.6$.

(d) 用挑选的强反射的 $|E_{\mathrm{H}}|$,建立 $\sum 1$ 和 $\sum 2$ 关系:$S(E_{\mathrm{H}})\approx S\sum_{\mathrm{H}'}(E_{\mathrm{H}'}E_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'})$,在建立 $\sum$ 关系时,要将独立衍射翻成全球数据,将 $\sum 2$ 关系式扩展,进而可得到更多的衍射符号.

(e) 选择 $|E_{\mathrm{H}}|$ 值大,衍射指数类型最好奇(o)和偶(e)数都有的作为起始套衍射. 选取相互独立的 3 条衍射(即任 2 条指数相加或相减得不出第 3 条),赋予正、负号,用以确立中心对称晶体原点的位置. 如果晶体是非中心对称结构,则还需对其对映体作出选择. 可通过固定一个位相的符号来任意选择对映体.

表7.33列出的是具有对称中心晶体，原点坐标改变时，其不同奇偶数组合的晶面指数的$|E_H|$符号的变化，例如面指数为(ooe)的符号为"+"，(oee)的符号也为"+"，(eeo)的符号为"-"时，从表7.33可知，晶体的原点坐标为$\left(00\frac{1}{2}\right)$.

表7.33　不同晶面指数衍射晶体原点位置不同时的符号

(hkl)	中心对称晶体的原点坐标							
	(000)	$\left(\frac{1}{2}00\right)$	$\left(0\frac{1}{2}0\right)$	$\left(00\frac{1}{2}\right)$	$\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$	$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
(eee)	+	+	+	+	+	+	+	+
(oee)	+	-	+	+	+	-	-	-
(eoe)	+	+	-	+	-	+	-	-
(eeo)	+	+	+	-	-	-	+	-
(eoo)	+	+	-	-	+	-	-	+
(oeo)	+	-	+	-	-	+	-	+
(ooe)	+	-	-	+	-	-	+	+
(ooo)	+	-	-	-	+	+	+	-

(f)扩充相角. 根据原点及起始套(非中心对称包括对映体)的相角，运用$\sum 2$关系，推导出$|E_H|$值大的衍射的相角. 同一衍射的相角可由不同的$\sum 2$关系得出，直至全部$|E_H|$值大的衍射的相角都被推导出为止，并自恰程度要高.

(g)计算E图. 对各种起始套的相角，进行相角扩充，求出$|E_H|$大的所有衍射的相角，根据判据，从多套解中选取最佳的一套扩充$|E_H|$值的相角，根据式(7.77)计算E_H值的电子密度图，即E图.

E图能近似地反映出晶胞中原子的分布，但由于E图所用的数据有限，一般只约占全部衍射数据15%左右. 傅里叶级数不连续，有断尾效应，在E图上往往会出现"鬼峰"，同时在E图上反映的是点原子的峰值，其相对高度不能确切地反映原子的电子数目，需根据键长和键角等晶体的结构化学知识，判断原子序相近原子的占位. 从E图所得到的晶体的粗略结构，可通过里特沃尔德全谱拟合法加以修正.

直接法测定晶体结构，只利用少而精的数据反映出结构的轮廓和概貌，使计算量大大减少. 多数粉末衍射数据的衍射峰严重重叠，且高角度衍射强度衰减很快，特别是对于大晶胞的低级晶系尤为严重. 当重叠衍射峰的间距与测量的步长接近时，分峰结果有较大误差，针对这个问题Le Bail等人[147]提出对粉末衍射的分峰数据依据"非重叠原则"进行处理的方法. 所谓"非重叠原则"是指重叠衍射峰的峰位之差大于步长的数目，用n来表示，通常n可取0,1,2,3,…,n值愈大，衍射峰的数目可能愈少，但数据的准确度愈高. 由于直接法所需要的是数量少，但准确度高的衍射，应用n大的衍射线，通常可以获得满意的结果.

4. 傅里叶合成与差值傅里叶变换　根据帕特森法或直接法结构分析结果，所

得的电子密度分布图 $\rho(xyz)$ 或 $\rho_E(xyz)$，由于粉末衍射数据少，且重叠峰分离后的 $|F|$ 值准确度较差，因而所确定的原子位置，只有原子序高的原子，比较可靠. 对于较小的峰，确定其所对应的原子时要慎重，因为峰值很小的峰可能是“鬼峰”. 并不表示该位置存在有原子. 比较可靠的做法是在第一步只确定一些重原子的位置，至于能够确定多少个原子，则取决于高准确度 $|F|$ 的数目. 尔后再用傅里叶合成和差值傅里叶变换来确定其他轻原子的位置.

根据结构初步分析所得到的相角和结构振幅 $|F|$ 值，原则上可用傅里叶合成法求解晶体结构. 但由于粉末衍射数据的准确性和完备性不够，可能经过多次循环之后，获得稳定的电子密度图，但仍未能获得满意的结果. 在这种情况下，一般必须采用差值傅里叶变换法. 差值傅里叶变换法是采用由计算所得的相角，以及观察的结构振幅 $|F_0|$ 和计算的结构振幅 $|F_c|$ 的差值，作为模所进行的模的傅里叶合成. 由于取差值，计算与观察的结构振幅傅里叶合成的级数断尾效应，趋于相互抵消. 因此傅里叶差值合成可发现失落的轻原子和原子位置的微小偏差，以及修正热运动参数.

7.6.5　晶体结构测定程序

根据粉末衍射数据，应用单晶结构分析从头算方法测定新物相的晶体结构，其基本原理已在上几节进行了简单的介绍，测定晶体结构的实际工作是通过计算机程序完成. 目前已有多种重叠峰的分离程序，例如 Jansen 等[120]对 Pawley 迭代法进行改进的 LSQPROF 分峰程序，ALLHKL 和 FULLPROF 分峰程序[101,116]，EXTRA 分峰程序[115]等，以及用直接法解结构的程序，例如 MULTAN - 84 程序[148]，SHELXS - 86 程序[149]，SHELX - 90 程序，SHELXL - 93 程序[168]，MITHRIL 程序[104]，SAPI 程序[150]，SIMPEL 程序[151]，CRUNCH 程序[152]等，这些直接法计算机程序虽都是用于单晶结构分析，但它们对于粉末衍射数据也同样适用. 此外，近年来还专门编制了一些用于粉末衍射数据结构分析的计算机程序，例如 SIRPOW - 92 程序[130]，DIRDIF - 99 程序[153]，ENDEAVOUR 程序[154]，CSD 程序[155]等.

鉴于根据粉末衍射数据，测定晶体结构在材料科学及固体物理研究方面的重要性，Altomare 等编写了重叠峰分离和直接法测定晶体结构以及里特沃尔德法晶体结构修正为一整体的 EXPO 程序[156]，并可免费提供非盈利的科研机构. 网址为 http://www.ba.cnr.it/IRMEC/Sir Ware.html. EXPO 程序实质上是由 EXTRA 分峰程序[115]和 SIRPOW - 92 粉末衍射直接法程序[130]两部分所组成.

用 Le Bail 算法[102]编写的重叠峰分离 EXTRA 程序包的输出，直接输入 SIRPOW - 92程序包给使用者提供了方便，分离重叠峰技术的近期进展表明，在调整相角过程的不同阶段，可以得到赝平移对称[157]，择优取向[158]，通过应用三重积结构不变量的电子密度可靠性[159]，帕特森函数的正确性[160]和利用部分结构[161]

等结构信息，应用这些信息使粉末衍射重叠峰进一步精确分离，由 SIRPOW－92 程序包获得的这些信息在 EXTRA 程序包中多次循环以获得比较准确的衍射强度值. 这些强度而后再输入 SIRPOW-92 程序包，求解晶体结构. 上述过程的多次循环，将给使用者带来困难. 为方便使用者，EXPO 程序包附加了编码把 EXTRA 程序包与 SIRPOW-92 程序结合为一个程序包. 图 7.46 是 EXPO 程序的流程图.

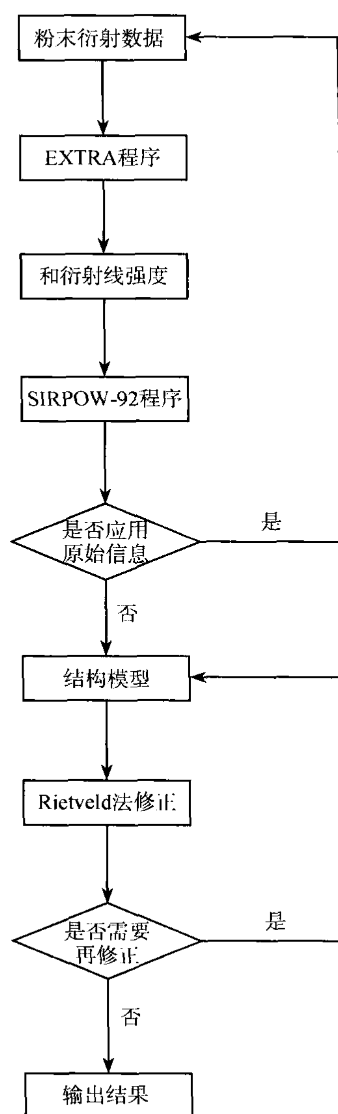


图 7.46　测定晶体结构的 EXPO 程序包流程图

EXPO 程序包为使用者提供了如下方便：

（1）描绘截面电子密度图，以供使用者直接观察密度图.

（2）晶体结构可用配位多面体表示，在适当原子间距范围内与配位多面体顶点相关的原子可以通过图示界面增加或删除.

（3）当结构模型不完全和/或最小二乘方法修正不满意时，可以自动开启里特沃尔德法修正，这个过程包括峰形和晶胞参数（初始值取自 EXTRA程序）和结构参数（初始值取自 SIRPOW-92 程序）的修正. 该程序可以进行 20 个循环以优化模型，图示菜单可供使用者改变修正步骤，循环数次，选择修正参数或停止在某一循环.

7.6.6　应用实例

本节主要介绍国外应用粉末衍射数据从头算法测定晶体结构的实例，实例包括应用不同的辐射源收集数据，不同的途径分析晶体结构以及国内在这方面的研究工作概况.

1. 用普通实验室衍射仪，X 射线同步辐射和中子衍射相结合测定 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的晶体结构[108]

$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$是迄今为止，所用粉末衍射数据测定的最复杂的一个化合物的晶体结构，该化合物属单斜晶系，空间群为 Cc，点阵常数 $a=22.5655(3)$ Å，$b=10.9863(2)$ Å，$c=9.7189(1)$ Å，$\beta=98.569(2)°$，单胞体积 $V=2382.53$ Å^3，每单胞含化合式单位为 4，不对称单胞中含有 60 个原子，需要测定的原子位置参数为 180 个.

实验室粉末衍射仪收集了粉末衍射图谱，经指标化，消光规律：对于（hkl），

$h+k=2n+1$ 和 $(h0l)$, $l=2n+1$ 的衍射线不出现,可能的空间群为 $C2/c$ 或 Cc. 并测定了点阵常数和每单胞的化合式单位数.

在室温用 X 射线同步辐射源进一步收集 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的粉末衍射数据,用 Si(111)单色器,辐射波长为 1.0000(2)Å,收集的角度范围为 $2\theta=6°\sim70°$. 在晶体结构未知的情况下,用 Le Bail 拟合法[102]分离重叠峰,提取 1902 个结构振幅 $|F|$,拟合剩余方差因子 $R_P=7.96\%$ 和 $R_{WP}=14.45\%$,将 $|F|$ 输入直接法 MULTAN-84 程序包[148]. 用空间群 $C2/c$,得不到化学上合理的解,所以 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的空间群应为 Cc. 由 205 个最大的 $|E|$ 值估算相角,并用 1977 个三重积关系进行修正. 在 $|E|$ 图上出现 5 个强峰,根据其强度,其中 3 个最强者假设为 La,另外两个为 Ti 原子,随后差值傅里叶合成可发现 9 个金属原子(先假定是 Al)和 27 个氧原子. 到此为止,无法再用傅里叶合成确定其他原子.

为了寻找其他原子,又用同一试样收集了中子粉末衍射数据,所用波长为 1.539(1)Å,Cu(311)单色器. 发散光栏,散射光栏和接收光栏分别为 15′,20′和 7′,角度收集范围为 $2\theta=20°\sim140°$. 将已确定的原子输入里特沃尔德法程序进行修正,同时获得了一套新的 $|F|$ 值,利用差值傅里叶变换,确定了其他 10 个氧原子和 7 个 Al 原子. 仔细检查结构模型,发现用同步辐射数据确定的 9 个 Al 原子中,其中 1 个 Al 原子应为 Ti 原子. 随后经差值傅里叶合成找到最后两个 Ti 原子的位置.

为了提高衍射线的分辨率和里特沃尔德全谱拟合修正结构的精确度,又用 Si(531)为单色器,波长为 1.589Å 中子衍射收集 2θ 为 $10°\sim160°$的衍射数据. 将全部初步原子的位置输入里特沃尔德法程序,进行精修(包括点阵常数),所得结果见表 7.34, $R_P=6.68\%$, $R_{WP}=8.79\%$,各向等性热参数 $U_{iso}=B_{iso}/8\pi^2$ (B_{iso} 为各向等性温度因数). 图 7.47 是 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 晶体结构沿 z 轴的投影图.

表 7.34 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 晶体结构的原子参数和各向等性热参数

原 子	x	y	z	U_{ISO}/Å^2
La(1)	0.47900	0.6268(23)	0.41200	0.013(2)
La(2)	0.3586(10)	0.6324(22)	0.0470(28)	0.013(2)
La(3)	0.7716(12)	0.1156(21)	0.6723(35)	0.013(2)
Ti(1)	0.5130(18)	0.882(4)	0.632(4)	0.020(3)
Ti(2)	0.4221(26)	0.395(5)	0.254(6)	0.020(3)
Ti(3)	0.3075(29)	0.647(7)	0.341(7)	0.020(3)
Ti(4)	0.128(4)	0.745(8)	0.366(7)	0.020(3)
Ti(5)	0.6293(34)	0.982(7)	0.863(8)	0.020(3)
Al(1)	0.6170(21)	0.900(4)	0.623(5)	0.007(1)
Al(2)	0.0279(19)	0.7630(30)	0.327(4)	0.007(1)
Al(3)	0.3840(17)	0.875(4)	0.378(4)	0.007(1)
Al(4)	0.4193(19)	0.8979(34)	0.690(4)	0.007(1)
Al(5)	0.3305(17)	1.010(4)	0.615(4)	0.007(1)

续表

原子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
Al(6)	0.5266(24)	0.989(5)	0.837(5)	0.007(1)
Al(7)	0.4490(15)	0.882(4)	0.059(4)	0.007(1)
Al(8)	0.1957(18)	0.121(5)	0.151(5)	0.007(1)
Al(9)	0.2274(16)	0.7563(29)	0.060(4)	0.007(1)
Al(10)	0.0282(17)	0.111(4)	0.077(4)	0.007(1)
Al(11)	0.3123(18)	0.1349(35)	0.341(4)	0.007(1)
Al(12)	0.1935(16)	0.0233(31)	0.404(4)	0.007(1)
Al(13)	0.1226(17)	0.3642(33)	0.140(4)	0.007(1)
Al(14)	0.1003(15)	0.8571(28)	0.103(4)	0.007(1)
Al(15)	0.1203(25)	0.245(6)	0.343(6)	0.007(1)
O(1)	0.4703(16)	0.9932(26)	0.663(4)	0.008(1)
O(2)	0.4611(12)	0.8768(28)	0.4016(32)	0.008(1)
O(3)	0.5702(12)	0.8801(20)	0.7634(30)	0.008(1)
O(4)	0.5661(15)	1.0011(26)	0.522(4)	0.008(1)
O(5)	0.5669(15)	0.7495(22)	0.5275(33)	0.008(1)
O(6)	0.4748(17)	0.7534(27)	0.665(4)	0.008(1)
O(7)	0.3643(12)	-0.0067(28)	0.2685(33)	0.008(1)
O(8)	0.4678(12)	0.3613(23)	0.4070(32)	0.008(1)
O(9)	0.3737(13)	0.4985(23)	-0.2013(29)	0.008(1)
O(10)	0.3698(15)	0.6337(27)	0.544(4)	0.008(1)
O(11)	0.3736(15)	0.2338(27)	0.2960(34)	0.008(1)
O(12)	0.4737(14)	0.5030(22)	0.1533(33)	0.008(1)
O(13)	0.3740(14)	0.8809(25)	0.5412(30)	0.008(1)
O(14)	0.3703(12)	0.7467(21)	0.2733(28)	0.008(1)
O(15)	0.3681(16)	0.8666(25)	0.0115(33)	0.008(1)
O(16)	0.4708(14)	0.8748(25)	-0.1120(35)	0.008(1)
O(17)	0.4708(15)	0.7324(24)	0.1105(33)	0.008(1)
O(18)	0.5774(15)	0.1223(27)	0.7610(34)	0.008(1)
O(19)	0.2749(17)	0.7547(26)	0.425(4)	0.008(1)
O(20)	0.2817(13)	0.6236(26)	0.167(4)	0.008(1)
O(21)	0.2776(14)	0.4869(24)	0.4209(31)	0.008(1)
O(22)	0.2689(15)	0.0055(27)	0.413(4)	0.008(1)
O(23)	0.2733(14)	0.1333(26)	0.664(4)	0.008(1)
O(24)	0.2742(14)	0.8762(25)	0.6667(35)	0.008(1)
O(25)	0.0711(13)	0.1313(26)	0.2829(34)	0.008(1)
O(26)	0.0694(16)	0.2444(27)	0.026(4)	0.008(1)
O(27)	0.0721(13)	-0.0030(25)	0.0078(32)	0.008(1)
O(28)	0.1769(13)	0.5066(26)	0.2096(32)	0.008(1)
O(29)	0.1739(17)	0.4120(25)	0.464(4)	0.008(1)
O(30)	0.1720(15)	0.2514(23)	0.2290(31)	0.008(1)
O(31)	0.2720(14)	0.2526(24)	0.4249(34)	0.008(1)
O(32)	0.1733(15)	0.6255(30)	0.4521(33)	0.008(1)
O(33)	0.1731(14)	-0.0112(24)	0.2269(34)	0.008(1)
O(34)	0.1689(13)	0.1420(20)	0.4803(33)	0.008(1)
O(35)	0.1737(14)	0.1155(25)	-0.0331(33)	0.008(1)
O(36)	0.1739(15)	0.7604(26)	0.226(4)	0.008(1)
O(37)	0.0780(15)	0.8662(24)	0.2807(34)	0.008(1)

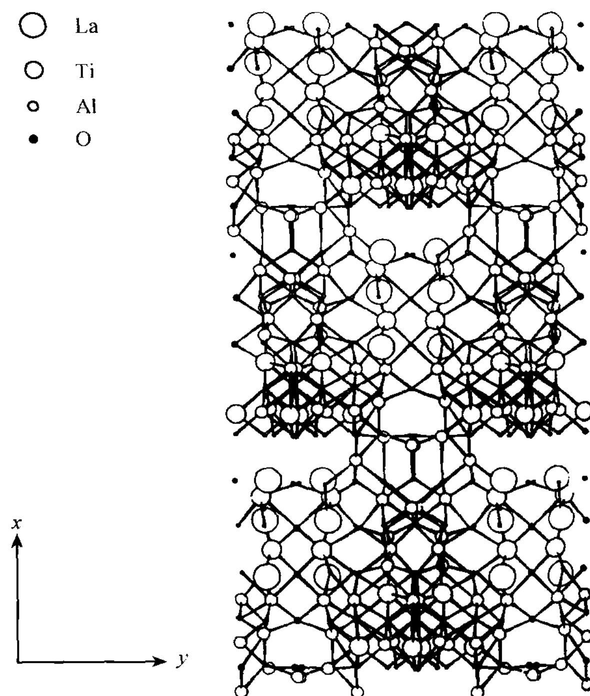


图 7.47　$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$沿 z 轴投影结构图(La—O 键未标出)

2. 基于有机化合物分子构型,应用转靶强辐射源测定管状膦酸苯铀铣(uranyl phenylphosphonate)水合物的晶体结构[162]

管状膦酸苯铀铣水合物$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 是迄今单独用实验室转动阳极靶 X 射线收集衍射数据测定的最复杂的晶体结构.

$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 属正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$,点阵常数 $a = 17.1966(2)$ Å,$b = 7.2125(2)$ Å,$c = 27.8282(4)$ Å. 单胞体积 $V = 3451.6(2)$ Å^3,每单胞化合式单位为 4,在不对称单胞内含 50 个非氢原子,需要测定的原子参数为 150 个.

X 射线源是日产 Rigaku 旋转阳极,功率为 50kV × 180mA,Cu$K\alpha$ 辐射,石墨单色器. 发散光栏,散射光栏和接收光栏分别为 0.5°,0.15°和 0.15°,应用阶梯扫描方法收集 2θ 为 3°~85°范围内的粉末衍射数据,步长为 0.01°,每步收集时间为 10 秒,Cu$K\alpha_2$ 辐射的贡献用数学处理方法删除,根据前 20 条衍射线经指标化,其消光规律为:对于$(h00)$,$h = 2n+1$;$(0k0)$,$k = 2n+1$;$(00l)$,$l = 2n+1$ 的衍射线不出现,空间群为 $P2_12_12_1$. 并测定了晶胞参数和每单胞所含的化合式单位. 如果忽略其中的微弱衍射线,则空间群为中心对称的 $Pnma$.

用 Le Bail 方法[102]分离重叠峰,提取了属于 $K\alpha_1$ 辐射的 1486 衍射线的强度,

它们的结构振幅$|F|$输入直接法 MITHRIL 程序[104]，当空间群为 $P2_12_12_1$ 时，直接法得不出结果. 而空间群为 *Pnma* 时，在$|E|$图上出现了相应于3个铀原子、4个磷原子中的2个和6个氧原子的峰，在空间群为 *Pnma* 的情况，铀铣基团和膦酸基团应位于 $y=\frac{1}{4}$的对称镜面上，铀原子的位置与用同一衍射数据计算的帕特森图的矢量相一致. 但原子间矢量表明，铀原子在 y 轴上的坐标应稍偏离 0.25，其空间群的对称性应降低. 另外，在帕特森图上，基于 U－P 原子间的矢量还可以推导出剩余2个 *P* 原子的位置. 除此之外，根据 Le Bail 方法提取的结构振幅不能再提供其他结构信息.

根据上述所得的部分结构模型，用 GSAS 程序[80]进行里特沃尔德方法修正. 按空间群为 *Pnma* 进行计算，初始的最小二乘方法修正包括标度因子、背底、点阵常数、零点和峰形参数. 在这一阶段计算的一系列差值傅里叶图，显示出结构中除了水中氧原子外，其他剩余原子粗略位置. 这些原子的位置有较大的误差，这是可以理解的. 由于在结构中主要的散射是铀原子，所以除了差值傅里叶图外，还必须用模型化技术，以便获得满意的苯基团几何. 在这一阶段原子位置和热参数的修正也只能收敛到 $R_{WP}=20\%$. 此外，磷酸和铀铣基团几何也是不能令人满意的，这表明这些原子不能被限制在 *Pnma* 空间群的对称面上. 因此应该用与粉末衍射图谱消光规律相一致的 $P2_12_12_1$ 空间群进行修正. 除去对称面对原子位置的限制，从而确定了在不对称的单胞中4个附加原子(每一个膦酸基团中的1个氧原子)的位置. 苯基团中的 H 原子计算位置时包括在内，但不修正. 在修正结构时，根据大量实验结果对相关基团的几何进行了限制，对于膦酸基团四面体几何的键距离限制：P—O 为 1.53(1)Å，P—C 为 1.80(1)Å，非键距离：O⋯O 为 2.55(1)Å，O⋯C 为 2.73(1)Å. 在苯环中 C—C 的间距限制为 1.38(1)Å，键角限制为 120(1)°. 直线型铀铣的 U—O 距离为 1.73(1)Å. 最后修正结果的原子参数和各向同性热参数见表 7.35.

表 7.35 $(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2\cdot H_2O$ 晶体结构原子参数和热参数

原子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
U1	0.6140(2)	0.241(1)	0.1362(1)	0.002(2)
U2	0.4994(2)	0.251(1)	0.3785(1)	0.003(3)
U3	0.3166(2)	0.346(1)	0.2188(1)	0.006(3)
P1	0.4364(9)	0.239(3)	0.1127(6)	0.002(1)
P2	0.3209(6)	0.250(3)	0.3530(5)	0.002(1)
P3	0.6980(8)	0.335(3)	0.3524(6)	0.002(1)
P4	0.7718(9)	0.311(3)	0.2150(6)	0.002(1)
O1	0.4863(14)	0.060(3)	0.1206(9)	0.002(1)
O2	0.3660(10)	0.244(6)	0.1465(7)	0.003(2)

续表

原子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
O3	0.4924(13)	0.404(3)	0.1215(10)	0.003
O4	0.3749(14)	0.414(3)	0.3625(10)	0.003
O5	0.2828(14)	0.261(7)	0.3022(6)	0.003
O6	0.3666(14)	0.066(3)	0.3593(11)	0.003
O7	0.6917(16)	0.187(3)	0.3132(11)	0.003
O8	0.6306(10)	0.298(7)	0.3907(8)	0.003
O9	0.6839(21)	0.531(3)	0.3309(12)	0.003
O10	0.7380(19)	0.127(5)	0.2348(12)	0.003
O11	0.7473(14)	0.322(6)	0.1598(6)	0.003
O12	0.7383(17)	0.492(5)	0.2399(17)	0.003
O13	0.6350(14)	0.241(5)	0.0749(4)	0.003
O14	0.5874(14)	0.222(5)	0.1977(4)	0.003
O15	0.5090(15)	0.222(5)	0.3153(4)	0.003
O16	0.4753(15)	0.229(5)	0.4395(4)	0.003
O17	0.2159(8)	0.334(4)	0.1989(9)	0.003
O18	0.4082(8)	0.341(3)	0.2403(8)	0.003
O(W)	0.5906(17)	0.434(4)	0.2680(10)	0.003
C1	0.3982(19)	0.231(10)	0.0515(6)	0.005(4)
C2	0.3236(22)	0.294(16)	0.0428(8)	0.005
C3	0.2980(17)	0.313(10)	-0.0041(10)	0.005
C4	0.3496(22)	0.292(10)	-0.0417(7)	0.005
C5	0.4272(20)	0.258(9)	-0.0320(8)	0.005
C6	0.4470(22)	0.194(11)	0.0133(7)	0.005
C7	0.2410(10)	0.256(6)	0.3959(8)	0.005
C8	0.2499(17)	0.192(17)	0.4424(14)	0.005
C9	0.1853(19)	0.165(9)	0.4712(11)	0.005
C10	0.1119(16)	0.192(8)	0.4521(13)	0.005
C11	0.1045(14)	0.294(11)	0.4104(15)	0.005
C12	0.1675(13)	0.302(11)	0.3794(13)	0.005
C13	0.7869(11)	0.325(4)	0.3864(9)	0.005
C14	0.8039(28)	0.476(6)	0.4159(21)	0.005
C15	0.8640(40)	0.464(9)	0.4487(25)	0.005
C16	0.8998(23)	0.296(10)	0.4564(16)	0.005
C17	0.8650(40)	0.136(8)	0.4388(23)	0.005
C18	0.8127(30)	0.152(5)	0.4015(23)	0.005
C19	0.8762(9)	0.304(5)	0.2151(11)	0.005
C20	0.9155(18)	0.436(7)	0.1881(25)	0.005
C21	0.9835(34)	0.392(11)	0.1643(29)	0.005
C22	1.0207(19)	0.227(12)	0.1754(19)	0.005
C23	0.9780(40)	0.086(9)	0.1960(26)	0.005
C24	0.9110(19)	0.131(6)	0.2212(19)	0.005

图 7.48 示出的是$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2·H_2O$ 分子结构沿 y 轴的投影图. 这个化合物的晶体结构包含 3 个独立的铀原子,其中 2 个是 7 配位,1 个是 8 配位,这些铀原子与 4 个不同膦酸苯基团连接形成沿 y 轴一维管道结构. 苯基团排列在管道的外围,水分子在管道中间.

3. *应用封闭管 X 射线源和常用的衍射仪测定了 $\beta-Ba_3AlF_9$ 晶体结构*[163]

$\beta-Ba_3AlF_9$是单独用实验室封闭管 X 射线源和常用的衍射仪测定的比较复杂的晶体结构,在不对称单胞中,它含有 29 个独立原子,74 个原子位置参数.

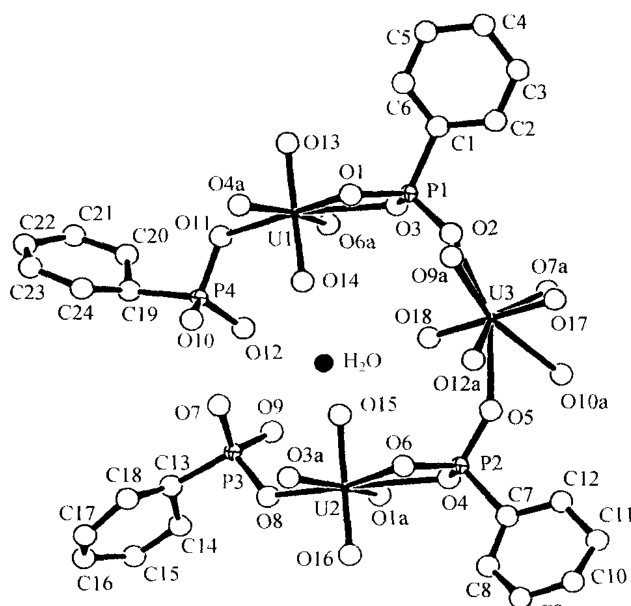


图7.48 $(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2\cdot H_2O$ 分子结构沿 y 轴投影

●为水分子

测定晶体结构所用的粉末衍射数据是用 Philips 公司的 PW－1380 型卧式测角仪，在 25±2℃收集的. 石墨单色器，$CuK\alpha_{1,2}$辐射，接收狭缝为 0.1°. 衍射数据收集范围为 $10°\leqslant 2\theta \leqslant 110°$，阶梯扫描每步为 0.02°(2θ)，每步停留 32s. 经指标化，$\beta-Ba_3AlF_9$ 属正交晶系，$a=7.5318$Å，$b=14.8674$Å，$c=14.5732$Å，$V=1631.88$Å^3. 每单胞的分子数为 8. 根据衍射线的消光规律：对于 $(0kl)$，只观察到 $k+l=2n$；$(h0l)$，$l=2n$ 的衍射线. 因此可能的空间群为 D_{2h}^7-$Pncm$ 或 C_{2v}^6-$Pnc2$. 每单胞含 24 Ba，8Al 和 72 F 原子.

作者在 $\beta-Ba_3AlF_9$ 结构未知的情况下，用 Le Bail 等的傅里叶合成法峰形函数[102]. 根据式(7.31)，常数取 $U_1=0.17$，$V_1=-0.17$，$W_1=0.093$；$U_2=-0.28$，$V_2=0.30$，$W=1.32$；$C=0.083$，$D=0.045$，a=120，$l=59$. 拟合出 1077 条衍射线的强度，扣除背底后，R_P 和 R_{WP}分别为 5.18% 和 6.36%. 将其中重叠严重可靠性差的删去后，得到 634 个比较可靠的 $|F|$值. 用直接法，空间群为 $Pnc2$ 测定其晶体结构获得成功. 将 $|F|$输入 SHELXS－86 直接法程序[149]，根据大于 1.2$|E|$值，估算出 201 个相角，得出 3822 个独立三重积和 177 个负四重积进行修正，其优指数为 0.091. 在 $|E|$图上出现了强度比其他峰大 2～3 倍的 7 个强峰，这种强峰可能属于 Ba 原子. 将这 7 个 Ba 原子位置输入 ARIT4 程序[164]，进行里特沃尔德法修正，得出一套新的 $|F|$值，并考虑反常散射因数，重复傅里叶合成和里特沃尔德法修正，

依次确定出其他 3 个 Al 原子和 19 个 F 原子的位置. 最后将不对称单胞内 29 个独立原子的初始参数输入里特沃尔德法进行全谱峰形拟合修正,所得结果见表 7.36. 最后得到 $R_P=6.8\%$,$R_{WP}=8.4\%$ 的满意结果.

表 7.36　$\beta-Ba_3AlF_9$ 晶体结构原子参数和各向同性温度因子

原子	等效点系	x	y	z	$B_{iso}/Å^2$
Ba(1)	4(c)	0.5101(8)	0.1449(2)	0	1.14(8)
Ba(2)	4(c)	0.7687(6)	0.0941(2)	0.4335(4)	1.15(8)
Ba(3)	4(c)	0.7489(7)	0.2751(2)	0.2230(4)	1.19(9)
Ba(4)	4(c)	0.2443(7)	0.1904(2)	0.3043(4)	1.27(8)
Ba(5)	4(c)	0.2604(8)	0.3919(2)	0.1003(4)	1.50(9)
Ba(6)	2(a)	0	0	0.1494(4)	1.6(2)
Ba(7)	2(a)	0	0	0.8285(4)	1.2(2)
Al(1)	4(b)	0.9812(45)	0.6946(11)	0.5148(17)	2.6(3)
Al(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.7911(22)	2.6(3)
Al(3)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.2001(21)	2.6(3)
F(1)	4(c)	0.1175(40)	0.7724(21)	0.9205(23)	2.6(2)
F(2)	4(c)	0.9610(47)	0.1901(18)	0.5569(18)	2.6(2)
F(3)	4(c)	0.7923(39)	0.7379(19)	0.4643(21)	2.6(2)
F(4)	4(c)	0.1351(44)	0.1918(25)	0.1130(22)	2.6(2)
F(5)	4(c)	0.1658(41)	0.6460(20)	0.5722(20)	2.6(2)
F(6)	4(c)	0.0916(33)	0.4178(18)	0.4908(24)	2.6(2)
F(7)	4(c)	0.4334(45)	0.1144(19)	0.7961(24)	2.6(2)
F(8)	4(c)	0.3274(42)	0.5367(19)	0.3851(23)	2.6(2)
F(9)	4(c)	0.3494(47)	0.5239(20)	0.2094(21)	2.6(2)
F(10)	4(c)	0.6844(44)	0.9887(19)	0.2849(22)	2.6(2)
F(11)	4(c)	0.4754(48)	0.8755(20)	0.1818(20)	2.6(2)
F(12)	4(c)	0.6472(39)	0.5062(25)	0.6063(22)	2.6(2)
F(13)	4(c)	0.0772(38)	0.1550(21)	0.7531(19)	0.6(2)
F(14)	4(c)	0.8698(29)	0.9220(17)	0.4343(18)	0.6(2)
F(15)	4(c)	0.9198(36)	0.1264(19)	0.2723(22)	0.6(2)
F(16)	4(c)	0.4611(38)	0.7172(15)	0.8609(19)	0.6(2)
F(17)	4(c)	0.4274(36)	0.8006(18)	0.4956(31)	0.6(2)
F(18)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.5784(17)	0.6(2)
F(19)	2(a)	0	0	0.6168(22)	0.6(2)

我国应用粉末衍射数据,测定新化合物晶体结构工作开展得比较晚. 1997 年中国科学院物理所利用常用的衍射仪收集粉末衍射数据,直接法从头算经 16 轮迭代,测定了 $LaFe_9Si_4$ 的晶体结构[165]它属四方晶系,空间群为 $I4/mcm$. 点阵常数 $a=7.949Å,c=11.700Å$. 每单胞化合式单位为 4,即 4La + 36Fe + 16Si. 不对称单位中含 5 个原子,8 个原子参数,里特沃尔德全谱拟合法修正结果 $R_P=8.7\%$,R_{WP}

=12.6%. 1998 年中国科学院物理所应用转动靶 X 射线衍射仪,Cu$K\alpha$ 辐射,石墨单色器,功率为 50kV × 200mA,阶梯扫描步长 2θ 为 0.02°,每步 4s,收集了 Ba_3BPO_7 试样的 $2\theta=10°\sim120°$范围内 X 射线衍射数据[49],经指标化,它属三角晶系,用六角晶系表示的点阵常数为 $a=5.4903(4)$ Å,$c=14.752(7)$ Å,每单胞含两个化合式单位,即 6Ba+2B+2P+14 氧,硼同位素振动光谱分析提供硼和磷配位多面体的结构信息,FULLPROF 程序[116]分离重叠峰,直接法 SHELXS-86 程序[149]测定晶体结构,空间群为 $P\bar{3}m1$,不对称单位含 9 个原子,13 个原子参数,经里特沃尔德法修正 $R_P=11.57\%$,$R_{WP}=13.52\%$.(该试样随后经重新测量[166],其空间群修正为 $P6_3mc$. 不对称单位含 8 个原子,10 个原子参数. 经修正后的 R_P和 R_{WP}分别为 5.92%和 8.87%). 同年复旦大学采用常规 X 射线粉末衍射仪收集数据,直接法从头算测定了配位化合物$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 的晶体结构[167],$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 具有很强的择优取向,作者采用粒度小于 30μm 的粉末撒样法制备测试样品,克服择优取向给衍射强度带来的误差. Cu$K\alpha_1$ 辐射阶梯扫描,步长 $2\theta=0.02°$,每步 5s 收集 $2\theta=10°\sim80°$衍射数据,经指标化为正交晶系,点阵常数 $a=13.710(1)$ Å,$b=10.715(1)$ Å,$c=6.947(1)$ Å,每单胞含 4 个化合物单位. 经 FULLPROF 程序[116]分离重叠峰,采用 SIRPOW-92 程序求解晶体结构,空间群为 $Pnma$,不对称单位中含 7 个非氢原子,16 个原子参数,经里特沃尔德法修正后 $R_P=6.6\%$,$R_{WP}=9.0\%$. 2001 年中国科学院物理所用转靶 X 射线衍射仪阶梯扫描法(步宽 $2\theta=0.02°$,扫描时间 1s)收集粉末衍射数据,测定了空间群为 $C2/c$ 的 $LiAlB_2O_5$ 的晶体结构[168],$LiAlB_2O_5$ 晶体经指标化,属单斜晶系,根据消光规则可能的空间群为 Cc 或 $C2/c$,点阵常数 $a=9.9096(1)$ Å,$b=10.0634(1)$ Å,$c=9.3532(1)$ Å,$\beta=120.0681(3)°$,单胞体积 $V=807.39(1)$ Å^3,每单胞含化合式单位为 8. 即每单胞含有 8Li+8Al+16B+40 氧. 用 FULLPROF 程序[116]分离重叠峰,提取了 733 个结构振幅$|F_{obs}|$,首先用空间群 $C2/c$ 获得成功. 将$|F_{obs}|$输入 SHELXS-86 直接法程序[149],在$|E|$图上出现 12 个峰,其中 5 个峰的原子间距相当于正确的原子位置,最强的 1 个被指认为 Al 原子,根据原子间距最弱的 1 个是 B,其余 3 个是氧,其他原子的位置是应用重叠峰分离后的$|F_{obs}|$和 SHELXL 93 程序[169],重复差值傅里叶合成确定的. $LiAlB_2O_5$晶体的不对称单位含 10 个原子,26 个原子参数,经里特沃尔德法修正的 $R_P=6.95\%$,$R_{WP}=9.43\%$. 我国根据粉末衍射数据应用单晶结构分析,从头算方法测定晶体结构,已从对称性高的简单的晶体结构逐渐过渡到测定对称性较低,单胞中独立原子数和原子参数较多的晶体结构. 例如 $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 晶体结构的测定[170]. $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 属正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$. 点阵常数 $a=12.901$ Å,$b=10.102$ Å,$c=9.958$ Å. 单胞体积 $V=1297.79$ Å^3,含 4 个化合式单位(即含 8K+12Zn+16P+56 氧). 根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法

测定了在独立单位中23个原子、69个原子参数的 $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 晶体结构.

2009 年中国科学院物理研究所，结合[BO_3]和 [BO_4]基团的键长和键角从头算法测定了 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 的晶体结构. 应用转动靶 X-射线衍射仪，CuKα 辐射，石墨单色器，阶梯扫描方式，步长 $2\theta = 0.02°$ 每步 2s，收集了 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 试样 $2\theta = 14° \sim 120°$ 范围内 X 射线粉末衍射图谱[171]. 经指标化，它属单斜晶系，$a = 10.715$ Å，$b = 7.402$Å，$c = 11.465$Å，$\beta = 112.088°$. 衍射线的系统消光规律为:(hkl)，$h + k = 2n + 1$ 和($h0l$)，$l = 2n + 1$ 的衍射线不出现. 可能的空间群为 Cc 或 $C2/c$. 每单胞含化合式单位为4. 即含 8Na + 4Zn + 24B + 44 氧. 试样的红外光谱吸收显示，它含有[BO_3]和[BO_4]两种基团. 采用可能的空间群 Cc. 经 FULLPROF 分峰程序，提取 624 条衍射线的结构振幅，剩余方差因子为 $R_P = 10.83\%$ 和 $R_{WP} = 13.42\%$. 将所提取的结构振幅输入直接法程序 SHELXL-97 得电子密度 |E| 图. |E| 图上的 6 个峰，根据它们的原子间距可能相当于 1 个 Zn，2 个 Na 和 3 个 O 的位置，其他的 O 和 B 的位置用差值傅里叶合成，一旦得到合理的 O 和 B 的位置，输入下一轮差值傅里叶合成. 但由于 B 的原子散射因子太小，虽经多轮差值傅里叶合成循环，仍不能获得最后 3 个 B 原子的合适位置. 但是由于 Na，Zn，O 原子的位置已被初步确定. 根据[BO_3]和[BO_4]基团的键长和键角，分析 B 原子可能的等效位置，最后应用三参数方程(2 个原子间距方程和 1 个角方程)确定 B 原子的合理位置(xyz)，最终得到了在 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 晶体结构在独立单胞内 20 个原子的 60 个原子位置参数，用里特沃尔德法进行结构修正. 总共修正 96 个参数——16 个图形参数(包括 5 个峰形参数，3 个背底参数，4 个点阵常数，1 个不对称参数，1 个比例参数，1 个零点参数和 1 个择优取向参数)和 80 个结构参数(包括 20 个原子位置参数(xyz)和温度因子 B). 最后剩余方差因子收敛到 $R_P = 12.26\%$，$R_{WP} = 15.02\%$. $Na_2ZnB_6O_{11}$ 用粉末衍射法成功地测定其晶体结构，说明物理性能的测试对含轻原子晶体结构的测定是十分重要的.

此外，中国科学院物理研究所在根据粉末衍射数据测定晶体结构方法也进行了研究工作[172]，将蛋白质晶体学中的破解相角模糊直接法引入粉末衍射结构分析，应用双波长反常衍射法成功地模拟了空间群为 $P2_12_12_1$ 的 $C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HBr$ 已知的晶体结构，$C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HBr$ 的点阵常数为 $a = 10.75$Å，$b = 7.91$Å，$c = 16.59$Å，每单胞含 4 个化合式单位，模拟用两种同步辐射的波长：$\lambda_1 = 0.920$Å，$\lambda_2 = 1.500$Å，Br 为反常散射原子. 所收集的衍射角范围为 $2\theta = 10° \sim 125°$. 对于 λ_1 辐射，有 4820 衍射峰，其中 285 衍射峰为非重叠峰. 对于 λ_2 辐射有 1416 衍射峰，其中 558 衍射峰为非重叠衍射峰. 将辐射波长为 λ_2 的 558 个不重叠衍射峰的数据输入SAPI直接法程序[150]，准确确定了重原子 Br 的位置. 其他重叠的衍射线采用强度均分的方法分解为单峰，并提取结构振幅 $|F_{obs}|$，根据 $|F_{obs}|$ 和 Br 原子的亚结构，唯一地确定了中心衍射线($hk0$，$h0l$，$0kl$)的相角，而对于非中心衍射线的相角仍无

法确定. 应用双波长反常散射直接法破解相角的不确定性,得到了可解释的电子密度图,经过 5 轮傅里叶合成计算测定了在不对称单位中含有 19 个非氢原子的位置,57 个原子参数的 $C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HBr$ 的晶体结构.

在 230 个空间群中 55 个(不包括三角晶系用菱形单胞表示的 5 个空间群: $R32$, $R3m$, $R3C$, $R\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}C$)空间群的(hkl)衍射线的强度不能均分(见本章§7.6.3 节的评述). 对于这类(hkl)衍射线不能均分的空间群, 根据粉末衍射数据, 单晶结构分析从头算方法测定晶体结构将带来困难. 参考文献[173, 174]对于这类空间群提出一种对非等效本征重叠衍射线强度合理分配法——即"位置待定的原子的衍射强度贡献迭代分配法", 对这类空间群的晶体结构的测定进行了探讨. 这一方法基于在粉末衍射图谱中, 除了非等效本征的重叠峰外、总会存在相当数量的等效本征重叠的衍射峰. 这类重叠峰是可以均分的. 对于含重原子的化合物, 可以利用这些可靠的结构振幅. 进行傅里叶合成, 得到结构中重原子的位置, 计算这些原子对非等效本征重叠峰的衍射总贡献, 并将其从非等效本征重叠峰的强度中扣除, 剩余部分为结构中除重原子外其他原子的总贡献. 由于这部分原子的位置未被测定. 每一个(hkl)衍射线的强度贡献无法计算, 暂时采用均分的方法分配每一个(hkl)和衍射贡献. 把根据重原子位置参数计算所得的(hkl)贡献与剩余部分均分法所得的其他原子的贡献加和作为非等效本征重叠峰每一个(hkl)衍射峰的粗略强度, 重复上述迭代操作, 直至确定所有原子的位置. 参考文献[173, 174]以(hkl)衍射峰强度不能均分的空间群 $P4/m$ 的 $Ba_{0.5}Nb_5O_8$ 和 $CdNiC_{16}N_6H_{18}$、空间群 $P\bar{4}$ 的 $Ca(AuF_6)_2$ 以及空间群 $P6/m$ 的 $C_9H_{18}Au_3N_3O_3$ 为例, 用上述"位置特定的原子的衍射强度贡献迭代分配法", 根据晶体学和结构化学知识, 交替进行结构解析和衍射强度分配进行晶体结构的测定. 结果表明, 如果可以通过等效本征重叠峰均分法能够获得足够精确的衍射强度占总强度的30%, 则其结构就有可能被解出.

参 考 文 献

[1] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Ed. ,New York: John Wiley & Sons,1974

[2] Stout G H. X-ray Structure Determination: A Practical Guide 2nd Ed. , New York: Wiley-Interscience,1989

[3] 梁敬魁. 相图与相结构(下册). 北京:科学出版社,1993

[4] 梁敬魁, 解思深. 稀有金属(国外版),1983(**2**):183

[5] 陆学善,梁敬魁,石庭俊,周敏强. 物理学报,1980(**29**):469

[6] 梁敬魁,解思深. 中国科学 A,1983:637

[7] Bradley A J, Jones P. J. Inst. Metals, 1933(**51**): 131

[8] Bradley A J, Lu S S(陆学善). J. Inst. Metals, 1937(**60**): 319

[9] Hume-Rothery W, Raynov G V. The Structure of Metals and Alloys. London: Inst. of Metal, 1956, Chapter V

[10] ICSD on CD-ROM. STN Service Center Europe: Gmelin Institute/FIZ Karlsruhe, 1997

[11] Structural Reports. IVCr, Oosthock, Scheltema & Holkema, Utrech 1913 ~ 1928 (Eds Ewald P P and Hermann C.); 1929 ~ 1939 (Ed Herrmann K.); 1940 ~ 1952 (Ed Wilson A J C.); 1953 ~ 1970 (Ed Pearson W B.); 1971 (Eds Trotter J et al.)

[12] PowderDiffractionFile, ICDD. Pennsylvania: Park Lane Swarthmore; NIST Crystal Data (http://www.nist.gov./srd/nist.htm)

[13] Donney J P H, Ondik H M (Eds.). Crystral Data, Determination Tables, 3rd Ed.. NSRDS-JCPDS 1972

[14] 胡伯清,马文漪,周棠. 物理学报,1980(**29**): 1075

[15] Калинин Б Р и др.. Коор. Химия, 1978(**4**): 444; Докл. АН СССР, 1978(**241**): 583

[16] 梁敬魁,王朝果,车广灿. 物理学报,1981(**30**): 565

[17] Battle P D et al.. J. Solid State Chem., 1985(**58**): 221

[18] Cheetham A K et al.. J. Solid State Chem., 1987(**71**): 61

[19] Wright P A et al.. Nature, 1985(**318**): 611

[20] Fitch A N et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985: 284

[21] Rotella F J et al.. Acta Cryst. B, 1982(**38**): 1697

[22] Louër D, Louër M. J. Solid State Chem., 1987(**68**): 292

[23] Louër M et al.. Acta Cryst. B, 1988(**44**): 463

[24] 陆学善,李方华. 物理学报,1980(**29**): 182

[25] Bradley A J, Gregory C H. Phil. Mag., 1931(**12**): 143

[26] Tang Y Q(唐有祺) et al.. Intern. J. Modern Phys. B, 1972(**1**): 295

[27] Rosenzweig A et al.. Acta Cryst., 1966(**20**): 758

[28] Эмиралиев А и др.. Кристаллография, 1973(**18**): 1177

[29] 梁敬魁,俞育德. 物理学报,1980(**29**): 1293

[30] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1978(**27**): 710

[31] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌. 物理学报,1980(**29**): 1023

[32] 梁敬魁,王朝果. 化学学报,1982(**40**): 994

[33] Liminga R et al.. J. Chem. Phys., 1975(**62**): 4388

[34] 张道范,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**): 1004

[35] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1965(**21**): 849

[36] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1965(**21**): 997

[37] 梁敬魁. 物理,1989(**18**): 641

[38] 梁敬魁,车广灿,陈小龙. 高 T_c 氧化物超导体系的相关系和晶体结构. 北京:科学出版社,1994

[39] Liang J K(梁敬魁) et al.. J. Phys. D-Appl. Phys., 1988(**21**): 1031

[40] Liang J K(梁敬魁) et al.. Physica C. 1988(**156**): 616; 中国科学 A,(中文版),1989(**32**): 826

[41] Cava R J et al.. Nature, 1988(**36**): 211

[42] Rulmont A, Almou. Spectrochimica Acta A, 1989(**45**): 603

[43] Ross S D. Spectrochimica Acta A, 1972(**28**): 1555

[44] Heryberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Princeton: Van Nostrand, 1945
[45] Cornilsen B C, Condrate R A. J. Solid State Chem., 1978(**23**): 375
[46] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Solid State Chem., 1997(**129**): 45
[47] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Solid State Chem., 1998(**135**): 43
[48] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Alloy and Compounds, 1997(**259**): 163
[49] 施颖,梁敬魁等. 中国科学 A, 1998(**41**): 191(英文版); 1998(**28**): 171(中文版)
[50] Taylor J C, Wilson P W. Acta Cryst. B, 1974(**30**): 2664
[51] Cheetham A K, Rae Smith A R. Acta Cryst. B, 1985(**41**): 225
[52] Busey R H, Keller O L. J. Chem. Phys., 1964(**41**): 215
[53] Ulbricht K, Kreigsmann H. Z. Anorg. Allg. Chem., 1968(**358**): 193
[54] 周公度. 晶体结构测定. 北京:科学出版社, 1981: 271
[55] Harris K D M et al.. J. Amer, Chem. Soc., 1994(**116**): 3543
[56] Freeman C M, Catlow C R A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992: 89
[57] Deem M W, Newsam J M. Nature, 1989(**342**): 260
[58] Kaszkur Z A et al.. J. Phys. Chem., 1993(**97**): 426
[59] Binder K (Ed.). Monte-Carlo Method in Statistical Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1979
[60] Binder K (Ed.). Application of the Monte-Carlo Method in Statistic Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1984
[61] Metropolis N et al.. J. Chem. Phys., 1953(**21**): 1087
[62] Tremayne M et al.. J. Mater. Chem., 1992(**2**): 1301
[63] Tremayne M et al.. J. Mater Chem., 1996(**6**): 1601
[64] Tremayne M et al.. Angew. Chem. Intern, Ed. Engl., 1997(**36**): 770
[65] Tremayne M et al.. Acta Cryst. B, 1999(**55**): 1068
[66] Parker S C et al.. Acta Cryst. B, 1984(**40**): 200
[67] Bell R G et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990: 782
[68] Olsen D H et al.. J. Phys. Chem., 1981(**85**): 2238
[69] Sanders M J et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984: 1273
[70] Wu G L et al.. J. Phys. Chem., 1979(**83**): 2777
[71] Hay D G et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984: 1433 and J. Phys. Chem., 1985 (**89**): 1070
[72] Fyfe C A et al.. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985: 740
[73] Klinowski J et al.. Zeolites, 1987(**7**): 73
[74] Tomlinson S M et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990: 813
[75] Newsam J M et al.. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1988(**420**): 375
[76] Attfield J P. Acta Cryst. B, 1988(**44**): 563
[77] Watkin D W et al.. CRYSTALS User Guide, Chemical Crystallography Laboratory. England: Univ. of Orford, 1985
[78] Yvon K et al.. J. App. Cryst., 1977(**10**): 73
[79] Mortier W J et al.. Zoolites, 1984(**4**): 41
[80] Larson A C, Von Dreele R B. GSAS Generalised Structure Analysis System. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 1987

[81] Dewar M J S, Thiel W J. J. Amer. Chem. Soc., 1977(**99**): 4899
[82] Molecular simulation program DISCOVER. Version 2.7.0. March 1991, Biosym. Technologies, 10065 Barnes Canyou Road, San Diego, CA92121
[83] David W I F. Nature, 1990(**346**): 731
[84] Sakata M et al.. J. Appl. Cryst., 1990(**23**): 526
[85] Bricogne G et al.. Acta Cryst. A, 1991(**47**): 803
[86] Gilmore C J et al.. Acta Cryst. A, 1991(**47**): 830
[87] Tremayne M et al.. J. Solid State Chem., 1992(**100**): 191
[88] Shankland K et al.. Acta Cryst. A, 1993(**49**): 493
[89] 饶光辉. 物理,1996(**25**): 595
[90] Shannon C E. Bell System Tech. J., 1948(**27**): 376 and 623
[91] Collins D M. Nature, 1982(**298**): 49
[92] Wilkins S W et al.. Acta Cryst. A, 1983(**39**): 47
[93] Piro O E. Acta Cryst. A, 1983(**39**): 61
[94] Bricogne G. Acta Cryst. A, 1984(**40**): 410; 1988(**44**): 517; 1990(**46**): 284
[95] Bricogne G. Crystallographic Computing 5. Ed. by Moras D et al.. pp 257 ~ 297 Oxford: Clarendon Press
[96] Bricogne G. Maximum Entropy in Action. Ed. by Bluck B and Macaulay V A. pp 187 ~ 216, Oxford: Clarendon Press
[97] Gilmore C J. J. Appl. Cryst., 1984(**17**): 42
[98] Gilmore C J, Brown S R. J. Appl. Cryst., 1988(**21**): 571
[99] Gilmore C J et al.. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 297
[100] Bricogne G, Gilmore C J. Acta Cryst. A,1990(**46**): 284
[101] Pawley G S. J. Appl. Cryst., 1980(**13**): 630 and 1981(**14**): 357
[102] Le Bail A et al.. Mater. Res. Bull., 1988(**23**): 447
[103] Gilmore C J. J. Appl. Cryst., 1988(**21**): 571
[104] Cascarano G et al.. J. Appl. Cryst., 1992(**25**), 310
[105] Harrowfield J McB et al.. Aust. J. Chem. 1983(**36**): 483
[106] Saiva Pantos C O et al.. Inorg. Chim. Acta, 1985(**110**): 83
[107] Sheldrick G M. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 467
[108] Morris R E et al.. J. Sold State Chem., 1994(**111**): 52
[109] Cheetham A K, Wilkinson A P. J. Phys. Chem. Solids, 1991(**52**): 1199
[110] 梁敬魁,陈小龙,古元新. 物理. 1995(**24**): 483
[111] Cheetham A K. Ab initio structure solution with powder diffraction data "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 15, 276 ~ 292
[112] Toraya H. Position-constrained and unconstrained powder-pattern-decompositim methods "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 14. 254 ~ 274

[113] Jansen J et al.. J. Appl. Cryst., 1992(**25**): 237

[114] Naidu S V N, Houska C R. J. Appl. Cryst., 1982(**15**): 190

[115] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1995(**28**): 842

[116] Rodrisguez-Carvajal J. FULLPROF Program: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns. ILLJRC, (1993); Physica B, 1993(**192**): 55; J. Phys: Condens Matter, 1991(**3**): 3215

[117] Jansen E et al.. J. Appl. Cryst., 1988(**21**): 228

[118] Rihardson J W. Background modelling in Rietreed analysis “In” The Rietveld Method. Ed by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 6, 102 ~ 110

[119] Estermann M A, Gramlich V. J. Appl. Cryst., 1993(**26**): 396

[120] Jensen J et al.. J. Appl. Cryst., 1992(**25**): 231

[121] Sonneveld E J, Visser J W. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 1

[122] Schreiner W N, Jenkins R. Advances in X-ray Analysis, vol. 23 Ed by Rhodes J R, New York: Plenum, 1980: 287 ~ 293

[123] Goehner R P. Advances in X-ray Analysis. vol. 23, Ed by Rhodes J R, New York: Plenum, 1980: 305 ~ 311

[124] 数学手册编写组. 数学手册. 北京:人民教育出版社,1979: 200 ~ 203

[125] Zachariasen W H, Ellinger F H. Acta Cryst., 1963(**16**): 369

[126] Shankland K et al.. J. Mater. Chem., 1997(**7**): 569

[127] International Tables for X-Ray Crystallography. Symmetry Groups. Vol 1, 1952 or Space Group Symmetry. vol. A, IUCr. Kynock Press, 1983

[128] Le Bail A. Powder Diffraction, 1990(**5**): 99

[129] Dollase W A. J. Appl. Cryst., 1986(**19**): 267

[130] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1994(**27**): 435 and 1045

[131] Peschar R et al.. J. Appl. Cryst., 1995(**28**): 127

[132] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 674

[133] Lasocha W et al.. J. Appl. Cryst., 1997(**30**): 561

[134] Bunge H J et al.. Cryst. Rev., 1989(**2**): 27

[135] Wessels T et al.. Science, 1999(**284**): 477

[136] Hedel R et al.. Textures Microstructures, 1997(**29**): 103

[137] 滕风恩等编. *X* 射线结构分析与材料性能表征. 北京:科学出版社,1997

[138] Buerges M J. Crystal Structure Analysis. New York: John Wiley & Sons, 1960

[139] Milburn G H W. X-ray Crystallography, An Introduction to the Theory and Practice of Single-Crystal Structure Analysis. London: Butterworths, 1997

[140] Azaroff L V et al.. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974

[141] Lipson H et al.. The Determination of Crystal Structure. London: G. Bell, 1957

[142] A. N. 季达依哥罗茨基著,龚尧圭等译. X 射线结构分析. 北京:科学出版社, 1958

[143] 周公度. 晶体结构测定. 北京:科学出版社, 1981

[144] 裴光文等. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南:山东大学出版社,1989
[145] 马喆生,施倪承. X 射线晶体学——晶体结构分析的基本理论及实验技术. 北京:中国地质大学出版社,1995
[146] Iwasaki H, Ito T. Acta Cryst. A, 1977(**33**): 227
[147] Le Bail A, Lafontaine A. Eur. J. Solid State Inory. Chem., 1990(**27**): 671
[148] Main P. MULTAN-84. UK: University of York, 1984; and Crystallographic Computer 3. Ed by Sheldrick G E et al.. Oxford: Clarendon Press, 1985: 206 ~ 215
[149] Sheldrick G M. SHELXS-86 Structure Solving Program. Germany: University of Goettingen, 1986
[150] Fan Hai-fu et al.. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 99
[151] Peschar R. Molten Molecular Structure Solution Procedures. Vol 3, Delft-Nonius, 1990: 59 ~ 82
[152] de Gelder R et al.. Acta Cryst. A, 1993(**49**):287
[153] Beurskens P T et al.. The DIRDIF-99 Program System. Netherland: University of Nijmegen, 1999
[154] Puty H et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**):864
[155] Akselrud L G et al.. Materials Science Forum, 1993(**133-136**):335
[156] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst. 1999(**32**): 339
[157] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 674
[158] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 341
[159] Carrozzini B et al.. J. Appl. Cryst., 1997(**30**): 92
[160] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1998(**31**): 74
[161] Altomare A et al.. Mater. Sci. Forum., 1998(**278-281**): 284
[162] Poojary D M et al.. Inorg. Chem., 1996(**35**):1468
[163] Le Bail A. J. Solid State Chem., 1993(**103**): 287
[164] Le Bail A. ARIT4/ARITB User Guide. France: University of Maine,1988
[165] 唐为华,梁敬魁,刘泉林. 自然科学进展, 1997(**7**): 537
[166] Ma H W, Liang J K et al.. J. Solid State Chem. 2004(177): 3454
[167] 吴宏翔等. 化学学报, 1998(**56**): 1184
[168] He M et al.. J. Solid State Chem., 2001(**156**): 181
[169] Sheldrick G M. SHELXL-93: Crystal Structure Refinement. Germany: University of Goettingen, 1993
[170] Ji L N et al.. Powder Diffraction, 2008(**23**): 317
[171] Chen Y Q, Liang J K, Gu Y X. Powder Diffraction 2010(25): 9
[172] Gu Y X et al.. Acta Cryst. A, 2000(**56**): 592
[173] 马宏伟, 梁敬魁. 物理学报, 2004(**53**): 829
[174] Ma H W, Liang J K et al.. Powder Diffraction, 2004(**19**): 333

第八章 固溶体与超结构

理想化合物符合各组成元素间的简单整数比关系和恒定的化学组成定律. 对于这种理想晶体,所有的晶胞都是等同的,在晶体的所有同一等效点系位置上,都被同一种原子所占据. 例如 NaCl 晶体,空间群为 $Fm3m$,每单胞含 4 个化合式单位,即 $4Na^{+}+4Cl^{-}$,分别占据4(a)和4(b)等效点系,如图2.14(a)所示. 即等效点系4(a)全部被 $4Na^{+}$ 占满,4(b)全部被 Cl^{-} 占满,在4(a)和4(b)等效点系上不存在任何其他原子或离子. 然而,实际上,自然界存在着大量的不完全"理想"的,带有缺陷结构的物质,固溶体即是其中重要的一类.

固溶体是一种固体溶解入另一种固体中,而不破坏母相的晶体结构,在宏观上仍保持着组分均匀性的物质[1~4]. 固溶体的物理性质随组分的变化而变化,特别是过渡金属氧化物,例如 Na_xWO_3,随着 x 从 0 增加到 1,其颜色将由暗兰—兰—紫红—绛红—橙—黄—亮黄变化. 其电性,当 $x=0$ 时为绝缘体,$x<0.25$ 为半导体,$x>0.25$则转变为导体,具有金属性. $Ni_{1-\delta}O$ 晶体,当 $\delta=0$ 时为浅绿色的绝缘体,随着 δ 值的增加,逐渐转变为灰黑色的半导体. 这一类固溶体是当前功能材料研究的重要方面之一. 固溶体结构的研究不但具有重要的晶体学方面的意义. 同时在材料科学和固体物理方面都具有理论和实际应用的价值. 因此,我们单列一章讨论固溶体的结构,以及超结构的形成和结构及其测定的方法.

§8.1 固溶体的类型

X 射线结构分析结果表明,一种(或一些)原子进入另一种(或另一些)原子所组成的三维空间点阵的分布方式可能有三种,如图 8.1 所示,因此按其溶质原子进入溶剂点阵的结构性质来划分,可分为三种不同的基本类型:替代式固溶体、填隙式固溶体和缺位式固溶体. 此外,在金属合金体系中还存在有双原子对替代固溶体. 属于哪一种固溶体类型取决于以哪一种母相的结构作为基础. 例如 $NaWO_3$-WO_3 体系形成连续固溶体,$NaWO_3$ 属钙钛矿 ABO_3 型结构,见图 2.41,空间群为 $Pm3m$,W,Na,3O 分别占据 1(a),1(b)和3(d)等效点位置. WO_3 属 ReO_3 型结构见图 8.2,空间群亦为 $Pm3m$,W 和 3O 分别占据 1(a)和3(d)等效点位置. 比较这两个结构可见,在固溶体 Na_xWO_3 中,如从 WO_3 结构来看,它应属于填隙式固溶体,即 Na^{+} 无序占据部分具有 12 配位的 1(b)位置(即图 8.2 体心位置). 如果从 Na-WO_3 结构来看,它则应属于缺位固溶体,即在 1(b)位置统计地空缺了部分 Na^{+} 离

子. 在复合氧化物中这样的例子很多,因此判别属于哪一种固溶体类型,应以结构为基础.

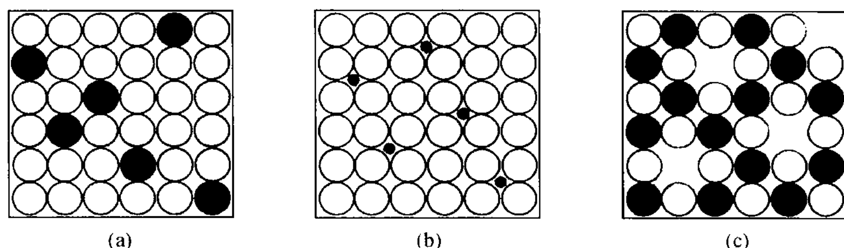


图 8.1　三种不同固溶体类型在平面上的示意图
(a)替代式;(b)填隙式;(c)缺位式

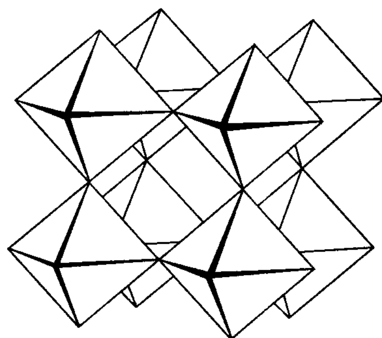


图 8.2　ReO_3 型晶体结构透视图,图示配位多面体为 WO_6

8.1.1　替代式固溶体

晶胞中的原子(或离子)数保持不变,和纯溶剂晶胞的原子数相同,它可以是一个元素替代另一个元素,如 A-B 二元系中,A 溶在 B 中或 B 溶在 A 中. 或是一个化合物替代另一个化合物,如 AB 溶在 A′B,AB′或 A′B′中. 也可以是一个元素替代化合物中另一元素,例如 A 或 B 溶在 AB 化合物中,分别替代化合物中的 B 或 A. 有利于形成连续替代式固溶体的条件是:相互替代组分应该具有相近的晶胞形状和大小,原子或离子的半径相近,相同的化学键性质以及相同的电荷符号和电价等.

替代式固溶体是三种固溶体中最常见的一种. 在金属合金体系和无机氧化物、卤化物体系中都大量存在这一类固溶体. 几何因素对于形成替代式固溶体起着主要的作用,它决定了替代式固溶体的固溶范围. 一般而言,原子的几何尺寸差别超过 15%,不可能形成连续互溶体系,原子尺寸差别愈小,可能形成的固溶度愈大.

在金属合金体系以及保持电中性的离子(或共价)化合物体系中,只要在形成替代式固溶体几何尺寸允许的情况下,就有可能形成局部固溶体. 然而它们的固溶度大小却与晶体结构、化学键性质、电价等有关. 在其他情况相似的情况下,在原子价较低的金属中,溶入原子价较高金属的量,大于在原子价较高金属中所能溶入原子价较低金属的量. 例如,以 Cu-Si 体系为例,Si 原子价为 4,属共价键金刚石型结构,Cu 属面心立方密堆积结构. 在 Cu 中能溶入 14at% 的 Si,而在 Si 中只能溶入少于 2at% 的 Cu. 在电负性差别大的化合物中,可溶入电负性差别小的化合物的量,大于在电负性差别小的化合物中,所能溶入电负性差别大的化合物的量. 例如 AgBr-AgI 体系,它们的组分相似,Br^- ($r = 1.96$Å) 和 I^- ($r = 2.20$Å) 离子半径相差约为 12%. 但它们的电负性不同,Br^- 离子的电负性大于 I^- 离子,它们的结构与化学键也不相同,AgBr 属 NaCl 型结构,以离子键为主,AgI 属闪锌矿型结构,以共价键为主. Ag^+, Br^- 和 I^- 的电负性[12]分别为 1.93, 2.96 和 2.66, AgI 溶在 AgBr 中可达 70at%,而 AgBr 在 AgI 中的溶解度则十分有限.

不同价态的金属在贵金属 Cu,Ag,Au 等晶体中溶解度随着溶质电价的增加而减小. 以 Cu 基合金为例,Zn,Ga,Ge,As 在 Cu 中最大的固溶度分别为 40at%,20at%,12at% 和 7at%. Cd,In,Sn,Sb 在 Ag 中的最大固溶度也大体上分别与 Zn,Ga,Ge,As 在 Cu 中的最大固溶度相近. 极限固溶度基本上符合 Hume-Rothery 电子浓度(e/a)经验规律

$$e/a = V(1-x) + v\,x \tag{8.1}$$

式中 V 为溶剂的原子价,v 为溶质的原子价,x 为溶质的原子百分数. 在原子尺寸因素相似的情况下,ⅡB,ⅢA,ⅣA 和ⅤA 元素在 Cu 和 Ag 中的最大固溶度约相当于电子浓度为 1.4e/a.

在替代式的固溶区内,点阵常数随溶质含量的变化大体上符合 Vegard 定律,即固溶体的点阵常数随溶质原子百分数的变化呈直线关系. 但对于有些体系稍略偏离 Vegard 定律. 一般情况是在相图上液相线形状向上弓者,其点阵常数负偏离 Vegard 定律;液相线形状向下弓者,其点阵常数为正偏差,比较常见的情况以负偏离为多.

8.1.2　双原子替代的固溶体

上述替代式固溶体,只涉及单个原子或离子的替代. 在金属合金体系中还存在有另一类固溶体,它不是单个原子或离子间的相互替代,而是由一对原子替代一个原子而形成固溶体.

例如 La-Ga 二元系的 $LaGa_2$ 相[5],属六角晶系,AlB_2 型结构. 存在一固溶区,其单相的均匀范围为 66.3at% ~71.6 at% Ga,即在理想成分的富 Ga 一边存在一个固溶区. 在固溶区内随 Ga 含量的增加点阵常数 a 增加,c 减小,单胞体积增大. 如图 8.3 所示. Ga 的原子半径 $r_{Ga} = 1.39$Å,La 的原子半径 $r_{La} = 1.88$Å,用一个 Ga

原子替代一个 La 原子形成替代式固溶体，或多余的 Ga 占据 Ga 原有的等效点位置，形成 La 空缺的空位固溶体，其结果必然是点阵常数 a 和 c，以及单胞体积随 Ga 量增加而减小，这与实验结果不符. 如果形成填隙式固溶体，对于成分为 71.9at% Ga 的合金，其计算密度应为 7.15g/cm^3，与实测密度 6.35g/cm^3 相差太大. 因此，通常的三种固溶体类型在这种情况下都是不适用的.

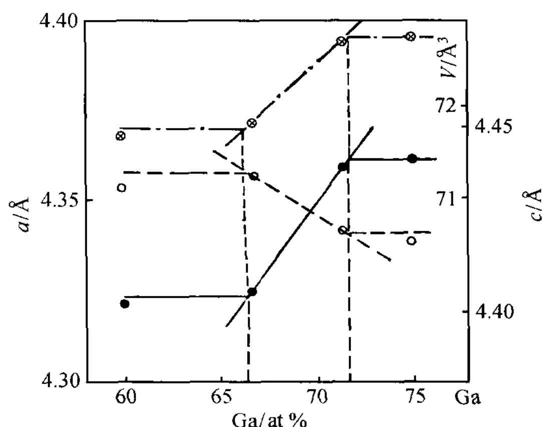


图 8.3　$LaGa_2$ 固溶区点阵常数随成分的变化

●为 a；○为 c；⊗—·—为 V

$LaGa_2$ 的空间群为 $P6/mmm$，每单胞含一个化合式单位，其中 La 原子占据 1(a)，原子坐标为(000)，两个 Ga 原子分布在 2(d)等效位置上，原子坐标为(1/3，2/3，1/2)，(2/3，1/3，1/2)，如图 8.4 所示. 如果用一对 Ga 原子替代一个 La 原子，为保持 AlB_2 型的结构，根据 $LaGa_2$ 结构在 $z=0$ 平面内原子排列较为疏松的结构特点，使成"哑铃状"的一对 Ga 原子沿 $x-y$ 平面替代一个 La 原子，这一对 Ga 原子应占据在 6(j)等效位置，其原子坐标为(x00)，($\bar{x}$00)，(0x0)，(0$\bar{x}$0)，(xx0)，($\bar{x}\bar{x}$0)，即图 8.4 虚线小空圈所示的位置. 根据 Ga 的原子半径和点阵常数 a，$x\approx 0.32$，在晶胞内 $x-y$ 平面"哑铃状"的一对 Ga 原子，其长度为 $2r_{Ga}=2.78$Å，它大于 La 原子的半径，而沿着 z 方向的尺寸相当于 Ga 原子半径，却小于 La 原子的半径. 根据刚球堆积模型，这种用"哑铃状"的一对 Ga 替代 La 原子的结果，必然导致点阵常数随 Ga 含量的增加，a 增加和 c 减小，这与实验结果一致.

在 $LaGa_2$ 固溶区内用"哑铃状"的一对 Ga 替代一个 La 的固溶体类型，也得到了 X 射线衍射强度的证实. 对于成分为 $LaGa_{2.5}$(71.4at% Ga)的合金，其化合式应为 $La_{0.89}Ga_{2.22}$，即 0.89 个 La 原子占据 1(a)位置，两个 Ga 原子占据 2(d)位置，其余的 0.22 个 Ga 原子随机占据 6(j)位置，它的占有率为 0.037. $La_{0.89}Ga_{2.22}$的结构因数 F 为

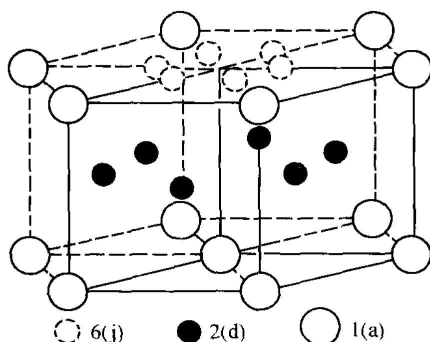


图 8.4 $LaGa_2$ 富 Ga 固溶区晶体结构

$$F = 0.89f_{La} + 2f_{Ga}\cos\pi l\cos\pi(h+k)\cos\frac{\pi}{3}(h-k) + (0.037)\times 2f_{Ga}\{\cos2\pi hx + \cos2\pi kx + \cos2\pi(h+k)x\} \qquad (8.2)$$

当 $x=0.32$ 时，其剩余方差因子 $R = \dfrac{\sum|I_{obs}-I_{calc}|}{\sum I_{obs}} < 0.1$，同时按此固溶体的替代模型所计算得到的 X 射线密度为 $6.36\mathrm{g/cm^3}$，与实验值相符合. 因此，用“哑铃状”的一对 Ga 替代 La 的固溶体方式是正确的，即在金属合金体系中还存在有用一对原子簇进行替代的固溶体类型.

在 Tb-Cu 二元系中的 $TbCu_7$ 相[6]是 $TbCu_5$ 在富 Cu 区域的固溶体，$TbCu_5$ 相属六角晶系，$CaCu_5$ 型结构，空间群为 $P6/mmm$，每单胞含 1 个化合式单位，1Tb 占据 1(a)等效点，5Cu 分别占据 2(c)和 3(g)等效点. $CaCu_5$ 型的晶体结构透视图见图 2.20. $TbCu_5$ 的点阵常数 $a=5.030\text{Å}$，$c=4.090\text{Å}$；$TbCu_7$ 的点阵常数 $a=4.942\text{Å}$，$c=4.164\text{Å}$，十二配位的 Tb 和 Cu 的原子半径分别为 1.78Å 和 1.28Å. 在以 $TbCu_5$ 为基的固溶区内，随 Cu 含量的增加，点阵常数 a 减小，c 增大. 用 1 个 Cu 原子替代 1 个 Tb 原子形成替代式固溶体，或多余的 Cu 占据原有的等效点，形成缺 Tb 的缺位固溶体，从金属间化合物刚球堆积模型观点，都无法解释点阵常数随 Cu 含量的变化. 用两个 Cu 原子组成的哑铃对沿 z 轴无规序地替代 1 个 Tb 原子，则 $TbCu_7$ 的晶体结构相当于 9 个 $TbCu_5$ 结构中有两个 R 被 2Cu 哑铃对随机替代，其空间群仍为 $P6/mmm$，2Cu 哑铃对占据 2(e)等效点(00z)位置，每单胞 1(a)等效点 Tb 的占有率为 7/9，2Cu 哑铃对的占有率为 2/9，2Cu 的 z 值则取决于哑铃对的原子间距，由于 2Cu 沿 z 轴的哑铃对尺寸，在 z 方向的大小为两个 Cu 的半径，它大于 Tb 的原子半径，在 $x-y$ 方向的大小仍然相当于 Cu 的原子半径，即小于 Tb 的原子半径，因此用 2Cu 哑铃对替代 Tb 的观点，就可以满意地解释 $TbCu_5$ 基富 Cu 固溶区点阵常数随成分的变化. 在其他稀土 R 与过渡族元素 T 所形成的 RT_5 型合金中，

例如 Gd-Cu,Dy-Cu,Y-Cu 等体系,特别是在高温淬炼的情况下,哑铃对也可无序地替代原晶胞中的稀土 R,双原子哑铃对的无序替代量在 2(e) 的占有率 δ,当合金的化学成分为 RT_{5+x} 时,$\delta = x/(7+x)$. 无序替代量的极限为 $\delta = 2/9$.

8.1.3 双原子替代的化合物

在稀土 R 与富过渡金属 T(T = Fe,Co,Ni 等)体系,存在着一系列由一对 2T 原子所组成的哑铃,有序地替代 RT_5($CaCu_5$ 型)结构中不同数量的稀土 R 原子形成不同结构的化合物,它们是新型磁性材料,特别是永磁材料探索的重要对象. 这类由 RT_5 衍生的化合物的通式为 $R_{m-n}T_{5m+2n}$,即 m 个 RT_5 结构中某些 R 原子被 n 个哑铃 2T 原子对有序替代. 表 8.1 是 RT_5 衍生化合物可能的组成成分[7,8].

表 8.1 RT_5 衍生化合物 $R_{m-n}T_{5m+2n}$ 可能的组分 R/T 比值

n \ m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1/12	2/17	3/22	4/27	5/32	6/37	1/6	8/47	9/52	10/57	11/62	12/67	13/72	2/11	15/82	16/87	17/92
2			1/12	3/29	2/17	5/39	3/22	1/7	4/27	9/59	5/32	11/69	6/37	13/79	1/6	15/89	8/47
3				2/31	1/12	4/41	5/46	2/17	1/8	8/61	3/22	10/71	11/76	4/27	13/86	2/13	5/32
4						3/43	1/12	5/53	3/29	1/9	2/17	9/73	5/39	11/83	3/22	13/93	1/7
5								4/55	1/12	6/65	1/10	8/75	9/80	2/17	11/90	12/95	13/100
6										5/67	1/12	1/11	4/41	3/29	5/46	11/97	2/17
7												6/79	1/12	8/89	9/94	10/99	11/104
8														1/13	1/12	9/101	5/53
9																8/103	1/12

对于金属间化合物,哑铃 2T 原子对的替代量不超过衍生化合物晶胞中 R 原子总数的一半. 从晶体学的观点,一般只有简单整数比组分的化合物才易于满足等效点系的要求. RT_5 的衍生结构化合物的密度与原晶胞的密度相近. 它的结构与组成衍生化合物的原晶胞 RT_5 的数目 m 密切相关. 从 RT_5 型结构沿 z 轴投影的图 8.5 可明显看出,具有六角、菱形、四方和正交结构的衍生化合物与原晶胞 RT_5 的关系. 哑铃 2T 原子对有序替代某一位置的 R,衍生晶胞的 $x-y$ 底面积应为原晶胞 RT_5 底面积的倍数.

从图 8.5 可见,原晶胞 RT_5 的底面积 $A = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0^2$(图中粗实线表示),六角、菱形衍生晶胞的边长为 $\sqrt{3}a_0$(图中细实线表示),它的底面积应为 $(\sqrt{3}a_0)^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_0^2$,即为原晶胞 RT_5 的三倍. 正交晶胞的底面积为 $a_0\sqrt{3}a_0 = \sqrt{3}a_0^2$,为原晶胞 RT_5 的二倍(图中虚线表示). 对于四方晶胞,在正交晶胞的基础上,四方晶胞的一个边长 a

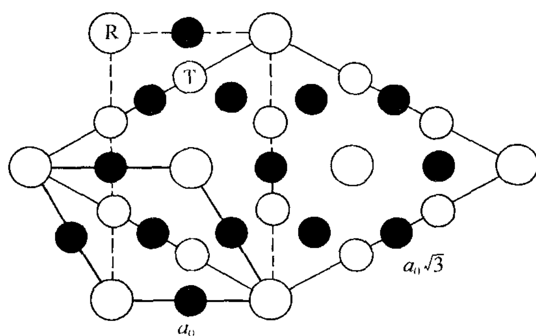


图 8.5　RT_5 型结构沿 z 轴在 $x-y$ 平面投影，粗线所示为一个单胞

空圈○ $z=0$；实圈● $z=\frac{1}{2}$

等于$\sqrt{3}a_0$，经结构调整使得另一边长 $b=a\approx 2c_0$. 哑铃 2T 原子对沿原晶胞的 z 轴方向替代，衍生的四方晶胞中的 R 和哑铃 T-T 原子对主要在 z 方向有序，增大 c 周期. 在正交晶胞中，也可能沿其他轴向有序. 同时在此基础上还可能产生畸变，导致晶体结构向低对称性晶系转变. 表 8.2 列出的是衍生化合物的点阵常数与组成衍生化合物的原晶胞 RT_5 数目 m 的关系[7,8].

以下各节将综述实验观察到的由 RT_5 结构经哑铃 2T 原子对有序替代 R 后各衍生化合物的晶体结构，以及它们与原结构的关系.

1. R_2T_{17} 型哑铃 2T 原子对有序替代 R 衍生化合物的晶体结构

组分为含稀土 10.53at% R 的合金，其化合式为 R_2T_{17}，即 3 个 RT_5 中有一个 R 被哑铃 2T 原子对有序替代($n/m=1/3$). 由于哑铃 2T 原子对有序替代的方式不同，已发现常见的有两种有序替代结构：六角晶系的 Th_2Ni_{17}($m=6$,$n=2$)型结构和菱形的 Th_2Zn_{17}($m=9$,$n=3$)型结构. 稀土 R 除了 La, Eu 和人工放射元素 Pm 外都可以与过渡族元素 Co, Fe 形成 2∶17 的有序结构[9,10]，其中轻稀土与 Co, Fe 形成 Th_2Zn_{17}型结构，重稀土与 Co, Fe 形成 Th_2Ni_{17}型结构，中稀土与 Co, Fe 的化合物的结构取决于合成以及外界条件，两种结构类型均可形成. 此外还发现更大有序晶胞的 U_2Zn_{17}结构[11]($m=18$,$n=6$)，点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0$,$c\approx 6c_0$.

(1) Th_2Ni_{17}型结构. Th_2Ni_{17}型结构见图 2.21(a). 它属六角晶系，空间群为 $P6_3/mmc$. 每单胞含两个化合式单位，点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0$,$c\approx 2c_0$,$V\approx 6V_0$(a_0,c_0 和 V_0 为原晶胞 RT_5 型结构的点阵常数和单胞体积). 为便于说明 Th_2Ni_{17}型结构与 $CaCu_5$ 型结构的关系，图 8.5 是 RT_5 型结构在 x-y 平面的投影图. 粗线为 RT_5 型原单胞，大圆圈为 R 原子，小圆圈为 T 原子. 空圈 $z=0$，实圈 $z=1/2$. Th_2Ni_{17}型化合物的晶体结构，边长 a 取 RT_5 晶胞的长对角线，图 8.5 用细实线表示. 在 x-y 平面上有 3个 R 原子，分别占据(0,0),(1/3,2/3)和(2/3,1/3)位置，哑铃 2T 原子对

表 8.2　RT_5 型衍生化合物的点阵常数 a,b,c 与原晶胞数目 m 的关系

m	六角或菱形		正交晶胞			四方晶胞		
	$a(\times a_0)$	$c(\times c_0)$	$a(\times a_0)$	$b(\times a_0)$	$c(\times c_0)$	$a(\times a_0)$	$b=a(\times c_0)$ *	$c(\times a_0)$
1	1	1						
2	1	2	1	$\sqrt{3}$	1			
3	$\sqrt{3}$	1						
4	1	4	1 1	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	2 1	$\sqrt{3}$	~2	1
5	1	5						
6	$\sqrt{3}$	2	1	$\sqrt{3}$	3			
7	1	7						
8	1	8	1 2	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	4 2	$\sqrt{3}$	~2	2
9	$\sqrt{3}$	3						
10	1	10	1	$\sqrt{3}$	5			
11	1	11						
12	$\sqrt{3}$	4	1 2	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	6 3	$\sqrt{3}$	~2	3
13	1	13						
14	1	14	1	$\sqrt{3}$	7			
15	$\sqrt{3}$	5						
16	1	16	1 2 4	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	8 4 2	$\sqrt{3}$	~2	4
17	1	17						
18	$\sqrt{3}$	6	1 3	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	9 3			

注:(1)a_0,c_0 为原晶胞点阵常数.

(2)$a=a_0$ 的六角或菱形结构的衍生化合物在一般情况下很少出现.

(3)$m=3$、6,衍生化合物优先出现的是六角结构,$m=9$, 18, 27,优先出现的是菱形结构.

(4)m 为偶数,且不是 3 或 4 的倍数,例如 $m=2$, 10, 14,…基于注(2)它们不大可能导出六角结构的衍生化合物,但可形成正交结构.

(5)m 为偶数,且又是 3 的倍数,例如 $m=6$, 12, 18,…形成正交结构或是六角结构取决于合成条件和组成.

(6)m 为 4 的倍数可形成四方结构,$a=\sqrt{3}a_0\approx 2c_0$,$c=na_0$.

* 原晶胞 c_0/a_0 不完全准确等于$\sqrt{3}/2$.

沿 z 轴只交替有序替代其中的(1/3,2/3)和(2/3,1/3)两个位置. 因而 $c \approx 2c_0$. Th_2Ni_{17}型结构的原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的对应关系见表 8.3. 它与 $CaCu_5$ 型和其他衍生化合物结构的晶面指数关系为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 3/2 \\ 1/2 & 0 & -3/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t}$$

$$= \begin{pmatrix} 3/5 & 1/2 & -3/10 \\ -3/5 & 1/2 & 3/10 \\ 2/5 & 0 & 4/5 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} \tag{8.3}$$

(2) Th_2Zn_{17}型结构. Th_2Zn_{17}型晶体结构如图 2.21(b)所示,属三角晶系,菱形结构,空间群为 $R\bar{3}m$,用六角对称性表示点阵常数 $a \approx \sqrt{3}a_0$, $c \approx 3c_0$,每单胞含 3 个化合式单位,$V \approx 9V_0$. a 仍取 $CaCu_5$ 型结构的长对角线,与 Th_2Ni_{17}型不同的仅是在 $CaCu_5$ 型结构的 x-y 平面(见图 8.5)上的 3 个 R 位置(0,0),(1/3,2/3),(2/3,1/3)被哑铃 2T 原子对沿 z 轴顺序有序交替替代. Th_2Zn_{17}型结构的 z 轴的长度为原晶胞的三倍,其原子占位与 $CaCu_5$ 型晶胞的关系见表 8.3,用六角对称性表示的晶面指数与原晶胞和其他衍生结构的晶面指数关系为:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 9/4 \\ 1/2 & 0 & -9/4 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t}$$

$$= \begin{pmatrix} 3/5 & 1/2 & -9/20 \\ -3/5 & 1/2 & 9/20 \\ 2/5 & 0 & 6/5 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h} \tag{8.4}$$

2. RT_{12}型哑铃 2T 原子对有序替代化合物的晶体结构

组分为含稀土 7.69at% R 的合金,其化合式为 RT_{12},即两个 RT_5 晶胞中有一个 R 被哑铃 2T 原子对有序替代($n/m = 1/2$). 由于哑铃 2T 原子对的有序替代方式不同,在二元合金体系中观察到两种有序替代结构:六角晶系的 $SmZn_{12}$型($m = 6$, $n = 3$)结构和四方晶系的 $ThMn_{12}$型($m = 4$, $n = 2$)结构,稀土与 Fe 或 Co 的二元系中不存在这类金属间化合物,但当 Co 或 Fe 被部分第三组元替代时,可稳定存在 $ThMn_{12}$型结构的$R(Fe,M)_{12}$或 $R(Co,M)_{12}$金属间化合物.

(1) $SmZn_{12}$型结构. $SmZn_{12}$型的晶体结构[12]见图 8.6 所示. 它属六角晶系,空间群为 $P6/mmm$,点阵常数 a 为 $CaCu_5$ 型结构的长对角线,$a \approx \sqrt{3}a_0$, $c \approx 2c_0$,每单胞含3个化合式单位,单胞体积 $V \approx 6V_0$. 图8.5中 $z = 0$ 平面上的(1/3,2/3)和

表 8.3　$R_{m-n}T_{5m+2n}$ 部分衍生结构与 RT_5 型结构的关系

$R_{m-n}T_{5m+2n}$	晶体结构	点阵常数	等效点系和原子参数			备　注
$m=1, n=0$ RT_5	$CaCu_5$ $P6/mmm$	$a=a_0$　$c=c_0$ $Z=1$　$V=V_0$	R: 1a(000)	2T: 2c(1/3, 2/3, 0)	3T: 3g(1/2, 0, 1/2)	$CaCu_5$ 型点阵常数 $a_0\approx5$Å　$c_0\approx4$Å　$V_0\approx87$Å^3
$m=9, n=2$ RT_7	$TbCu_7$ 无序替代 $P6/mmm$	$a=a_0$　$c=c_0$ $Z=1$　$V=V_0$	(7/9)R: 1a(000) (2/9)2T: 2e(00z)	2T: 2c(1/3, 2/3, 0)	3T: 3g(1/2, 0, 1/2)	z 值取决于哑铃对原子间距 哑铃对的中心在 $z=0$
$n/m=1/3$ R_2T_{17}	Th_2Ni_{17}(h) $P6_3/mmc$ $m=6, n=2$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$c\approx2c_0$ $Z=2$　$V\approx6V_0$	2R: 2b(0, 0, 1/4) 2R: 2d(1/3, 2/3, 3/4) 4T: 4f(1/3, 2/3, z) $z\approx1/8$	12T: 12j(x y 1/4) $x\approx1/3$　$y\approx0$	12T: 12k(x 2x z) $x\approx1/6, z\approx0$ 6T: 6g(1/2 0 0)	z 值取决于哑铃对原子间的距离，哑铃对的中心 在 $z=\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
	Th_2Zn_{17}(r) $R\bar{3}m$ $m=9, n=3$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$c\approx3c_0$ $Z=3$　$V\approx9V_0$	6R: 6c(0 0 z) $z\approx1/3$ 6T: 6c(0 0 z)$z\approx0.1$	18T: 18f(x 0 0) $x\approx1/3$	18T: 18h(x $\bar{x}$ z) $x\approx1/2, z\approx1/6$ 9T: 9d(1/2 0 1/2)	z 值取决于哑铃对原子间的距离，哑铃对的中心 在 $z=0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
$n/m=1/2$ RT_{12}	$SmZn_{12}$(h) $P6/mmm$ $m=6, n=3$	$a\approx\sqrt{3}a_0$ $c\approx2c_0$ $Z=3$ $V\approx6V_0$	1R: 1a(0 0 0) 2R: 2d(1/3 2/3 1/2) 2T: 2e(0 0 z_1) $z_1\approx1/3$ 4T: 4h(1/3 2/3 z_2) $z_2\approx1/6$	6T: 6j(x 0 0) $x\approx1/3$ 6T: 6k(x 0 1/2) $x\approx1/3$	12T: 12o(x 2x z) $x\approx1/6$, $z\approx1/4$ 6T: 6i(1/2 0 z) $z\approx1/4$	哑铃对中心分别在 $z=1/2$ 和 0 位置， z_1 和 z_2 数值取决于 哑铃对原子间距
	$ThMn_{12}$(t) $I4/mmm$ $m=4, n=2$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$b=a\approx2c_0$ $c\approx a_0$　$Z=2$ $V\approx4V_0$	2R: 2a(0 0 0) (1/2)8T: 8i(x 0 0) $x\approx1/3$	(1/2)8T: 8i(x 0 0) $x\approx1/3$ (1/2)8T: 8j(x 1/2 0) $x\approx1/4\sim1/3$	(1/2)8T: 8j(x 1/2 0) $x\approx1/4\sim1/3$ 8T: 8f(1/4 1/4 1/4)	x 值取决于 哑铃对原子 的间距
$n/m=2/5$ $R_3(T,M)_{29}$	$Nd_3(Fe,Ti)_{29}$(m) $A2/m$ $m=10, n=4$	$a\approx\sqrt{4a_0^2+c_0^2}$ $b\approx\sqrt{3}a_0$ $c\approx\sqrt{a_0^2+4c_0^2}$ $\beta\approx\tan^{-1}(2a_0/c_0)$ $+\tan^{-1}(a_0/2c_0)$ $Z=2$ $V\approx10V_0$	2R: 2a(0 0 0) 4R: 4i(x 0 z) $x\approx2/5, z\approx4/5$ 4T: 4i_1(x 0 z) $x\approx1/4$, $z\approx1/2$ 4T: 4i_2(x 0 z) $x\approx1/6, z\approx1/3$	8T: 8j_1(x y z) $x\approx3/5$, $y\approx1/6$, $z\approx2/3$ 8T: 8j_2(x y z) $x\approx4/5$, $y\approx1/3$, $z\approx1/10$ 4T: 4g(0 y 0) $y\approx1/3$	4T: 4i_3 (x 0 z) $x\approx0.9, z\approx0.3$ 4T: 4i_4(x 0 z) $x\approx0.7, z\approx0.9$ 8T: 8j_3(x y z) $x\approx4/5, y\approx1/4, z\approx1/3$ 8T: 8j_4(x y z) $x\approx2/5, y\approx1/4, z\approx0$ 4T: 4e(0 1/4 1/4) 2T: 2d(1/2 0 1/2)	哑铃对的 中心位置约 分别为 $y=0$ $x\approx0.2, z\approx0.4$ $x\approx0.8, z\approx0.6$ $y=1/2$ $x\approx0.2, z\approx0.9$ $x\approx0.8, z\approx0.1$

(2/3,1/3)两个 R 原子被 2T 哑铃对替代,而 $z=1/2$ 平面的(0,0)位置的 R 原子被哑铃 2T 原子对替代,两种替代平面有序交替分布,c 值增加一倍,其原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的关系见表 8.3,晶面指数与原晶胞和其他衍生结构的指数的关系与 Th_2Ni_{17} 型结构相同.

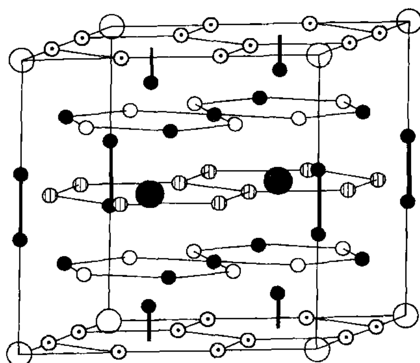


图 8.6　$SmZn_{12}$ 型晶体结构透视图

R:○, 1(a), $z=0$; ●, 2(d), $z=\frac{1}{2}$; 2T哑铃对: ⚲, 2(e), $z\approx\frac{1}{3}$ (中心点在 $z=\frac{1}{2}$); ⚲, 4(h), $z\sim\frac{1}{6}$ (中心点在 $z=0$); T:○,12(o), $z\sim\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; ● 6(i), $z\sim\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; T:⊙,6(j), $z=0$; ⦶, 6(k), $z=\frac{1}{2}$.

(2) $ThMn_{12}$ 型结构. $ThMn_{12}$ 型结构[13] 见图 2.22 所示,属四方晶系,空间群为 $I4/mmm$. 点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0, b=a\approx 2c_0, c\approx a_0$. 每单胞含两个化合式单位,单胞体积 $V\approx 4V_0$. 与 $CaCu_5$ 型结构原晶胞的关系见图 8.5 中的虚线所示,在原胞 x-y 平面上取矩形平面作为四方 $ThMn_{12}$ 型结构的 a-c 平面,让 a 轴的长度为长对角线 $\sqrt{3}a_0$, c 轴约为原晶胞的边长 a_0, b 轴为原晶胞的 c 轴方向. $b=0$ 和 1/2 的平面为原晶胞的 $z=0$ 的平面,即 R+2T 平面;$b=1/4$ 和 3/4 为原晶胞的 $z=1/2$ 平面,即 3T 平面,在 $b=0$ 矩形平面的中心的 R 原子被沿 b 轴(即原晶胞的 c 轴)方向的哑铃 2T 原子对替代,而 $b=1/2$ 平面则是矩形的角位置 R 原子被沿 b 轴方向的哑铃 2T 原子对替代,$b\approx 2c_0$,经晶胞参数和原子位置的调整,使 $b=a(\approx\sqrt{3}a_0)$,晶体为四方对称性. 在理想情况下 $ThMn_{12}$ 型结构的原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的关系见表 8.3,晶面指数与原晶胞和其他衍生化合物的晶面指数的关系为:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & -1/3 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \\ 1/3 & -1/3 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 2/5 & 0 & 4/5 \\ 2/5 & 0 & -1/5 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} \qquad (8.5)$$

3. R_3T_{29} 型哑铃对 2T 有序替代化合物的晶体结构

含稀土 9.375 at% R 合金，其化合式为 R_3T_{29}，即每 5 个 RT_5 晶胞中有两个 R 原子被哑铃 2T 原子对有序替代（$n/m=2/5$）．在稀土二元金属间化合物中至今未曾观察到 R_3T_{29} 型化合物的存在．但在 R-Fe 体系中用部分第三组元 M，例如 Ti，V，Cr，Mn，Nb，Mo，Ta，W 等替代能够形成 $R_3(Fe,M)_{29}$ 型的化合物．$R_3(Fe,M)_{29}$ 属单斜晶系，空间群为 $P2_1/c$[14,15] 或 $A2/m$[16,17]，后者比前者多一个消光条件：(hkl)，$k+l=2n$．$Nd_3(Fe_{0.955}Ti_{0.045})_{29}$ 的点阵常数为 $a=10.644$Å，$b=8.585$Å，$c=9.755$Å，$\beta=96.921°$，每单胞含两个化合式单位．$P2_1/c$ 与 $A2/m$ 两种空间群所得的原子分布在实验误差范围内是相同的．$P2_1/c$ 空间群的 4(e) 等效点，当 $y=0$，则转变为 $A2/m$ 空间群的 4(i) 等效点，$x=0$ 和 $z=0$ 时，$P2_1/c$ 空间群的 4(e) 转变为 $A2/m$ 空间群的 4(g)；$P2_1/c$ 空间群的 4(e_1) 和 4(e_2) 等效点的 $x_1+x_2=1$，或相同，同时 y_1+y_2 和 z_1+z_2 均等于 0.5，$P2_1/c$ 的 4(e_1) 和 4(e_2) 两个等效点转变为 $A2/m$ 空间群的 8(j) 等效点．

$R_3(Fe,M)_{29}$ 是 $m=10$，$n=4$ 的 $CaCu_5$ 型结构衍生的化合物，单胞的体积 $V\approx 10V_0$，晶体结构的透视图见图 2.24．它与 $CaCu_5$ 型结构的关系可用图 8.7 加以说明．图 8.7(a) 为 $CaCu_5$ 型结构在 (100) 面上的投影．b 方向的基矢长度为 $\sqrt{3}a_0$［图 8.7(b)］，每 5 个 RT_5 原晶胞中有两个 R 原子被 2T 哑铃对有序替代，图中只标绘出 R 原子和替代 R 原子的哑铃 2T 原子对，哑铃 2T 原子对平行于原晶胞的 z 轴．稀土 R 与稀土 R 或哑铃 2T 原子对与哑铃 2T 原子对的连线是 RT_5 型结构的 [102] 方向，在图 8.7 中用点线标出，$R_3(T,M)_{29}$ 的点阵常数与 RT_5 原晶胞的关系，从图 8.7 可见，在理想情况下，有

$$\begin{aligned} a_{3:29} &= \sqrt{(2a_0)^2 + c_0^2} \\ b_{3:29} &= \sqrt{3}a_0 \\ c_{3:29} &= \sqrt{a_0^2 + (2c_0)^2} \\ \beta &= \tan^{-1}(2a_0/c_0) + \tan^{-1}(a_0/2c_0) \end{aligned} \tag{8.6}$$

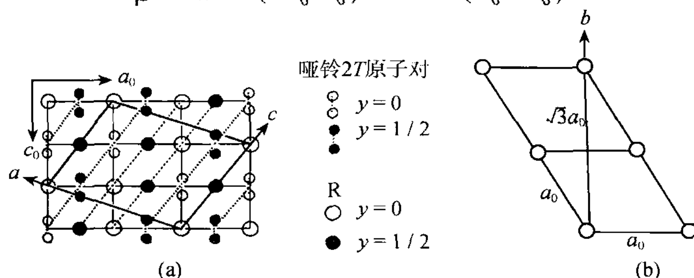


图 8.7　$R_3(T,M)_{29}$ 晶体结构与 $CaCu_5$ 型结构关系示意图

(a) RT_5 型结构在 (100) 面上的投影图；(b) 沿 RT_5 型结构的 z 轴投影图

$R_3(T,M)_{29}$结构的原子占位及其与 RT_5 原晶胞的关系见表 8.3. 晶面指数与原晶胞及其衍生化合物晶面指数的关系为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} -2 & -2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 2/3 & -2/3 & 1/2 \\ 1 & 1 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h}$$

$$= \begin{pmatrix} 2/3 & -2/3 & 1/3 \\ 1 & 1 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t} \quad (8.7)$$

8.1.4 填隙式固溶体

晶胞中的原子数目大于纯溶剂晶胞的原子数目,在晶体结构不变的情况下,溶质原子占据在溶剂原子所形成点阵的空隙.

在金属合金体系,形成填隙式固溶体的条件是溶质原子必须足够小到有可能进入溶剂点阵的空隙,因此作为填隙原子只可能是 H,N,C,B 等半径小的非金属原子,它们的原子半径分别为 0.46Å,0.71Å,0.77Å 和 0.90Å. 其次这些填隙原子与溶剂原子化合能力要比较小,不形成稳定的化合物. 这样作为溶剂的金属原子主要是电负性较大的Ⅷ族过渡金属或富Ⅷ族过渡金属化合物. 金属原子刚球密堆积时,存在有两种空隙:半径为 $0.415r$ 的八面体空隙和半径为 $0.225r$ 的四面体空隙(r 为溶剂原子半径). 八面体空隙数目与密堆积原子的数目相等,四面体空隙数目为密堆积原子数目的二倍. 填隙原子尺寸通常比空隙尺寸大,填隙的结果引起晶胞的膨胀.

填隙固溶体对母体性能的影响是显著的,金属合金填隙固溶体是功能材料的重要研究内容,奥氏体是 C 填隙在面心立方结构 γ-Fe 的八面体空隙,填隙量约为 10% 的填隙固溶体,C 的填隙使 γ-Fe 相稳定. C 在体心立方 α-Fe 中的填隙量很少. 同时,N 也可以填隙在 α-Fe 和 γ-Fe 中形成填隙固溶体. 优质储 H_2 材料 $LaNi_5H_6$是 H 填隙在 $LaNi_5$ 金属间化合物中的填隙相,经中子衍射[18,19]和核磁共振法[20,21]研究表明,H 填隙在 $LaNi_5$ 结构中 9 个四面体空隙中的 6 个. 对于稀土 R 富过渡族 T(T = Fe,Co 等)金属间化合物填隙固溶体 $R_2Fe_{17}X_\delta$[22],$R(Fe,M)_{12}X_\delta$[23]和$R_3(Fe,M)_{29}X_\delta$[24](X = H,C,N;M = Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo 等),由于 N,C,H 原子填入"RFe_5"衍生化合物的空隙位置,改善了它们的永磁性能. 在金属间化合物中,填隙固溶体经常作为改善母体性能的一种途径.

对于无机化合物也存在填隙固溶体,由于无机化合物必须保持电中性,当离子填入时,其他离子的价态必须变化,所以填隙固溶体通常发生在含过渡金属离子的化合物中. 例如,具有 ReO_3 型结构(见图 8.2)的 WO_3,MoO_3 等化合物,在其配位

数为 12 的空隙位置中，可填入不同数量的碱金属、碱土金属、稀土金属、氢或铵等不同离子. 随着填隙离子量的增加，W 和 Mo 离子的价态将随之下降，其物理性能也随之改变. 无机化合物形成填隙固溶体的另一种情况，当离子半径相近的低价离子替代高价离子时，多余的离子填入母相的空隙. 例如，$LiIO_3$ 在 $Mg(IO_3)_2$ 中的固溶体. 六配位的 Li^+ 和 Mg^{2+} 离子半径分别为 0.76Å 和 0.72Å. $Mg(IO_3)_2$ 的空间群为 $P6_3$，每单胞含 1 个化合式单位[25]. Mg^{2+} 离子无序地占据 2(a) 等效点的一半位置，2I 和 6O 分别占据 2(b) 和 6(c) 等效点. α-$LiIO_3$ 与 $Mg(IO_3)_2$ 具有同构型结构[26,27]，当 $2Li^+$ 替代 $1Mg^{2+}$ 形成以碘酸镁为基的 $Mg_{1-x}Li_{2x}(IO_3)_2$ 填隙固溶体时，Li^+，Mg^{2+} 和空位在 2(a) 等效点随机分布[28]. 又如 LiCl 和 $MgCl_2$，虽然两者的晶体结构并不相同，然而 LiCl 在 $MgCl_2$ 中可形成填隙式局部固溶体. LiCl 具有 NaCl 型结构，空间群为 $Fm3m$. $MgCl_2$ 属 $CdCl_2$ 型结构[2]，空间群为 $R\bar{3}m$. 它们之间存在着密切的几何关系. Cl^- 离子在这两种结构中都是按立方密堆积排列的，同时阳离子在这两结构中都是占据八面体位置. 在 LiCl 的结构中，八面体的位置全部被占满，而在 $MgCl_2$ 的结构中则只占据其中的一半. 为保持化合物的电中性，当两个 Li^+ 离子替代 1 个 Mg^{2+} 离子时，其中一个 Li^+ 离子占据被替代的 Mg^{2+} 离子的位置，而多出的另一个 Li^+ 离子则进入空的八面体配位的空隙，形成填隙式固溶体.

某些金属元素，特别是过渡金属、镧系金属等与非金属元素 H，B，C，N 等化合力较强可形成确定化学组成，结构与性能都不同于母体的填隙结构化合物. 它们除具有良好的导电性外，通常脆而难熔，硬度很高，某些体系在技术上具有重要应用.

过渡金属、镧系金属的晶体结构有面心立方密堆积、六角密堆积和体心立方等三种结构. 它们可形成的填隙结构类型和形成的几何条件见表 8.4.

表 8.4　填隙结构类型和几何条件

金属元素 M 的结构	非金属原子 X 配位数	X 占位	结构类型	r_x: r_M 临界半径比
立方密堆积	六配位八面体	全部八面体间隙	NaCl 型	0.41
	四配位四面体	全部四面体间隙	CaF_2 型	0.23
		一半四面体间隙	闪锌矿型	0.23
六角密堆积	六配位八面体	全部八面体间隙	NiAs 型	0.41
	四配位四面体	一半四面体间隙	纤锌矿型	0.23
体心立方结构	六配位畸变八面体			0.41
	四配位畸变四方体	2/3 四面体间隙	TaH 正交结构	0.29

8.1.5　缺位式固溶体

固溶体单胞中的原子数小于纯溶剂单胞的原子数，这类固溶体作为溶剂的只

能是化合物. 在金属合金体系中,当元素 B 溶入 A_mB_n 化合物中时,B 仍占据 A_mB_n 化合物中 B 原子应占据的位置,而属于 A 元素的部分位置空着,形成化合式为 $A_{m-\delta}B_n$ 的缺位固溶体. 例如 $InNi_{2-\delta}$ 属 $B8_2$ 型结构,空间群为 $P6_3/mmc$,理想化合式为 $InNi_2$,每单胞含两个化合式单位[2In 占据 2(c),4Ni 占据 2(a)和 2(d)],当 In 过量时,它形成在 2(a)和 2(d)等效点位置随机缺 Ni 原子的缺位式固溶体. $NiTe_2$ 属 CdI_2 型结构,空间群为 $P\bar{3}m1$,每单胞含 1 个化合式单位,当 Ni 含量增加时,在 2(d)等效点位置随机缺 Te 原子,形成缺位式固溶体. AlNi β 相的富 Al 部分和 GaCoβ 相的富 Ga 部分也分别形成缺 Ni 和 Co 的缺位式固溶体.

在无机化合物中,当形成缺位固溶体时,对于离子键或共价键化合物,为保持化合物的电中性,与填隙固溶体相同,一种情况是部分离子的价态必须随之发生变化. 例如磁黄铁矿,其理想成分应为 FeS,属 NiAs 型结构,空间群为 $P6/mmc$,每单胞含两个化合式单位,2Fe 和 2S 分别占据 2(a)和 2(c)等效点,S 按六角密堆积排列,Fe 占据全部八面体空隙. 磁黄铁矿通常含有过量的 S^{2-} 离子,过量 S^{2-} 离子仍按六角密堆积排列,八面体空隙除被 Fe 占据外,仍留有部分空缺,为保持化合物的电中性,部分 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 离子. 在晶体点阵中形成 Fe 位部分空缺的 $Fe_{1-x}S$ 缺位式固溶体. 氧化亚铁的理想化合式为 FeO,属 NaCl 型结构,常见的氧化亚铁存在大量过量的氧,过量的氧仍按立方密堆积排列,部分 Fe 的位置无规空缺. 形成部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 的 $Fe_{1-\delta}O$ 缺位式固溶体. 另一种情况是离子半径相近的高价离子替代了低价离子,在晶体点阵中产生部分空位. 例如 $Mg(IO_3)_2$ 替代部分 α-$LiIO_3$,1 个 Mg^{2+} 离子替代 2 个 Li^+ 离子,其中 1 个 Li^+ 的位置被 Mg^{2+} 占据,另一个为空位,形成以 α-$LiIO_3$ 为基的 $Li_{1-x}Mg_{x/2}IO_3$ 缺位式固溶体. $MgCl_2$ 在 LiCl 中固溶过程,从 LiCl 的氯化钠型结构中移去两个 Li^+ 离子并为 1 个 Mg^{2+} 离子和一个空位所取代,形成以氯化锂为基的 $Li_{1-x}Mg_{x/2}Cl$ 的缺位固溶体.

这里应该提及的是除了缺位固溶体外,还存在着一类缺位化合物. 例如 γ-Fe_2O_3 和 γ-Al_2O_3 等氧化物属 AB_2X_4 尖晶石型结构,立方晶系,空间群为 $Fd3m$. 每单胞含 8 个化合式单位,即 8A + 16B + 32X. 8A,16B 和 32X 分别占据 8(a),16(d)和 32(e)等效点. A 离子近邻有 4 个 X 离子,组成四面体配位;B 离子近邻有 6 个 X 离子,组成八面体配位;X 离子近邻为 1A + 3B. 如图 8.8 所示. 在 γ-Al_2O_3 或 γ-Fe_2O_3 的结构中,每个单胞含 32 个氧离子,即含化合式单位为 $10\frac{2}{3}$. 完全按照尖晶石型结构排列,占据 $Fd3m$ 空间群的 32(e)等效点;为保持电中性,与其相应的则只有 $21\frac{1}{3}$ 个的 Al^{3+} 离子或 Fe^{3+} 离子,它们无规则地分布在尖晶石型结构中的 A 和 B 阳离子所占据的 8(a)和 16(e)等效点的 24 个位置上,每单胞有 $2\frac{2}{3}$ 个阳离子位置随机空缺,形成缺位化合物.

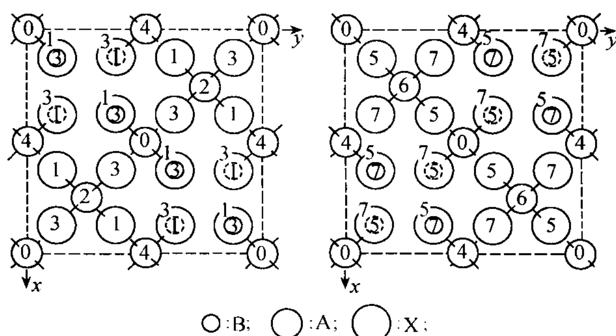


图 8.8　AB_2X_4 尖晶石型结构沿 z 轴的投影图

圆圈内的数字表示以 $\frac{1}{8}c$ 为单位的高度.

8A(z=0, 1/4, 1/2, 3/4)×2; 16B(z=1/8, 3/8, 7/8)×4; 32X(z=1/8, 3/8, 5/8, 7/8)×8

为明了起见,晶胞分上、下两部分示出,且只标出 A 离子的配位情况

§8.2　固溶体类型和原子位置的实验测定

8.2.1　固溶体类型的测定

不同类型固溶体的区别,在于每单胞所含的原子数 n,如果 n 等于理想化合式的原子数为替代式固溶体,n 大于理想化合式所含的原子数为填隙式固溶体,n 小于理想化合式所含有的原子数为缺位固溶体

$$n = \frac{N_0 \rho V}{\bar{A}} = \frac{\rho V}{1.6605\bar{A}} \tag{8.8}$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数 6.0221367×10^{23}/mol. ρ 为试样密度(g/cm^3),V 为单胞体积(Å^3),$\bar{A}$ 为平均原子量,A_i 为 i 种原子的原子量,p_i 为 i 种原子的克原子百分数

$$\bar{A} = \sum_i A_i p_i \tag{8.9}$$

因此,根据实验测得的精确的点阵常数和晶体的密度就可以判断固溶体所属的类型.

在 Al-Ni 二元系中 β 相和 δ 相都存在着广泛的固溶区,在固溶区内晶体密度和点阵常数随成分的变化的研究,就是测定固溶体类型的一个很好例子[29,30].

(1) Al-Ni 系 β 相的理想化学式是 AlNi,属 CsCl 型结构,Al 和 Ni 原子分别有序占据立方体的体心和体角位置,β 相固溶区均匀成分范围为 45.25~60.1 at% Ni,在这一固溶区范围内点阵常数和密度随成分的变化见表 8.5 和图 8.9.

表 8.5 Al-Ni 二元系 β 相点阵常数、密度和每单胞原子数

at% Ni	点阵常数 a/Å	密度/($g \cdot cm^{-3}$)		单胞原子数
		测量值	计算值[1)]	
60.1	2.8638	6.50	6.50	2.00
57.7	2.8704	6.40	6.35	2.01
54.55	2.8784	6.16	6.16	2.00
53.2	2.8823	6.07	6.07	2.00
51.45	2.8856	5.95	5.97	1.99
49.79	2.8870	5.91	5.90	2.00
49.58	2.8872	5.90	5.89	2.00
48.9	2.8847	5.88	5.87	2.00
48.4	2.8808	5.76	5.88	1.96
46.6	2.8726	5.52	5.84	1.89
45.25	2.8672	5.35	5.82	1.84

1) 按替代式固溶体每单胞含 2 个原子计算.

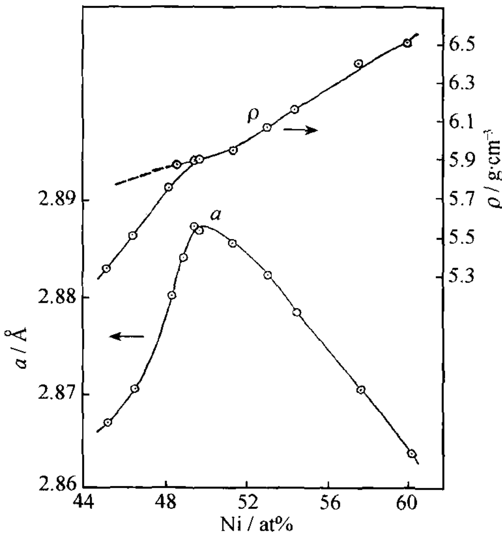


图 8.9 Al-Ni 二元系 β-AlNi 相点阵常数和密度随成分的变化

由图 8.9 可见,β 相的点阵常数在理想化合物成分 AlNi 有一最大值. 密度随 Al 含量的增加而下降,但当 Al 含量超过 50at% 时,密度随成分下降加速,存在拐点. 每单胞原子数在理想成分 AlNi 的富 Ni 一端恒定为2,而在富 Al 一端,随 Al 含量的增加而减少.

根据这一实验结果,可以认为在 β 相区内存在着两种类型的固溶体,即在理想成分富 Ni 一端为替代式固溶体,而富 Al 一端为缺位固溶体. 在富 Ni 一端,由于 Ni 的原子半径比 Al 的小,原子量比 Al 的大,因而当 Ni 替代 Al 时,单胞体积(即点

阵常数)随 Ni 成分增加而下降,而密度则随 Ni 含量的增加而增加. 每单胞原子数不变为2. 在富 Al 一端,形成缺位式固溶体,随着 Al 含量的增加,Al 并不替代晶胞中的 Ni,而是占据晶胞中 Al 原子应占据的等效位置,让应由 Ni 原子占据的位置空缺. 因此富 Al 端点阵常数不但不随 Al 含量的增加而加大(如果是替代式固溶体的话则应增大),而是随之而减小,其密度加速减小,每个单胞中的平均原子数小于 2.

Ga-Co 二元系的 β 相(GaCo)的固溶区,也存在相同的结构特征[31],图 8.10 是 β 相点阵常数随成分的变化. 在富 Co 区,点阵常数随 Co 含量的增加而下降,形成替代式固溶体. 在富 Ga 区,点阵常数随 Ga 含量增加而减小,Ga 的原子半径比 Co 大,形成缺位式固溶体. 随着淬炼温度的升高,点阵常数下降,表明 β 相的空缺随之增多,β 相的铁磁性能随着淬炼温度的增高而提高,可能由于点阵中空缺增多所导致的结果.

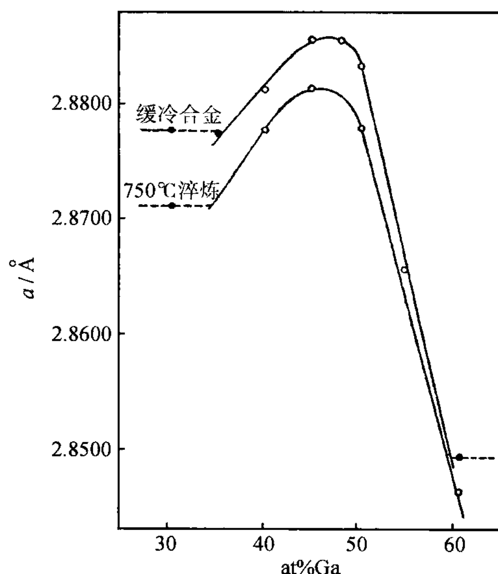


图 8.10　Ga-Co 系 β 相在不同热处理条件下,点阵常数随成分的变迁

○——单相区; ●——两相区

(2) Al-Ni 系统 δ 相的理想成分是 Ni_2Al_3,属三角晶系,每个单胞内含有两个 Ni 原子和三个 Al 原子,其结构如图 8.11 所示. 晶体由三个赝立方体(β 相)所组成,赝立方体的角位置由 Al 原子占据,图 8.11 中用空圈表示,在赝立方体的心位置上,则每三个心位置上只有两个被 Ni 原子占据,用实圈表示,有一个有规则地空缺着,即图中用粗线标出的一个赝立方体中心,用花圈表示的位置. δ 相固溶区的均匀范围为 38.5 ~42.2 at% Ni,在这一相区内点阵常数、密度、每单胞所含的原子数随成分的变化见表 8.6. 单胞体积和密度随成分的变化见图 8.12.

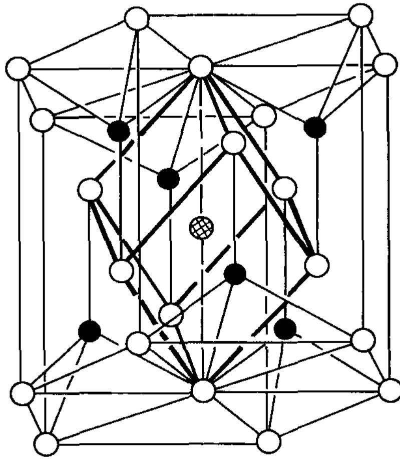


图 8.11　Ni_2Al_3 的晶体结构

空圈 ○ 为 Al；实圈 ● 为 Ni；花圈 为空缺

表 8.6　Ni_2Al_3 相区的点阵常数，密度和每单胞的原子数

合金成分 at% Ni	a/Å	c/Å	V/Å^3	ρ_{obs}/(g·cm^{-3})	每单胞原子数		
					总数 n	n_{Al}	n_{Ni}
38.88	4.0388_3	4.8954_6	69.1569	4.71_6	5.00	3.06	1.94
39.11	4.0357_8	4.8943_8	69.0372	4.73_3	5.00	3.04	1.96
39.35	4.0338_8	4.8923_8	68.9441	4.73_5	4.99	3.03	1.96
39.77	4.0320_4	4.8908_0	68.8589	4.76_0	4.99	3.01	1.98
40.18	4.0332_8	4.8943_7	68.9516	4.79_1	5.01	3.00	2.01
40.32	4.0341_4	4.8956_0	68.9983	4.80_5	5.02	3.00	2.02
40.44	4.0344_8	4.8974_8	69.0365	4.81_5	5.03	3.00	2.03
40.70	4.0360_2	4.8999_2	69.1236	4.84_9	5.06	3.00	2.06
40.87	4.0369_3	4.9017_6	69.1807	4.86_4	5.07	3.00	2.07
41.53	4.0389_4	4.9074_5	69.3293	4.92_1	5.12	2.99	2.13
41.92	4.0399_5	4.9103_7	69.4067	4.97_2	5.16	3.00	2.16

从表 8.6 和图 8.12 可以看出，在 δ 相固溶区内点阵常数 a，c 和晶胞体积在理想成分 Ni_2Al_3 都存在最小值，密度随成分的变化总趋势是随 Ni 含量增加而递增，在理想成分处有一转折点. 其递升率在理想成分富 Ni 一端比富 Al 一端大得多. 在固溶区内 Ni 含量小于 40at% 一边每单胞的原子数为 5，而当 Ni 含量超过 40at% 一边，则每单胞所含的原子数随 Ni 含量增加而递增，超过理想原子数 5. 这些实验事实说明在 δ 相固溶区内也存在两种固溶体类型，在理想成分 Ni_2Al_3 富 Al 一端为替位式固溶体，过量的 Al 替代 Ni. 而在富 Ni 一端为填隙式固溶体，多余的 Ni 填充到图 8.11 花圈所示位置.

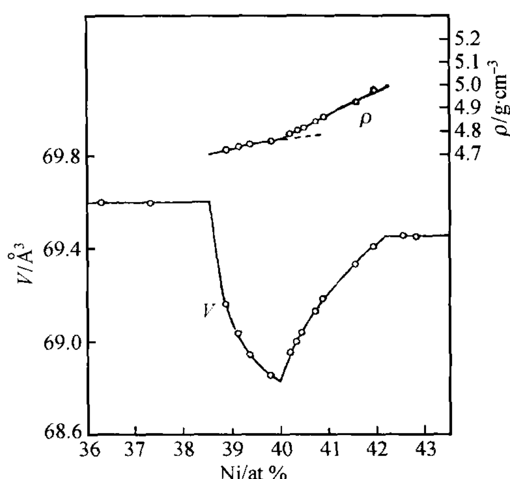


图 8.12　Ni_2Al_3 晶胞体积和密度对成分的关系

V. 晶胞体积；ρ. 密度

8.2.2　固溶体原子位置的测定

从晶体的密度和点阵常数精确测定，可以确定固溶体属于哪一种类型. 对于复杂化合式的晶体，溶质原子替代哪一种原子，填隙什么位置，或晶体点阵中哪些位置空着，这些虽然一方面可以从晶体的性质及结构特点提供有价值的信息. 例如在离子晶体中，阴阳离子电价中和，阳离子应被阴离子所包围，以及鲍林规律，键价理论和分子筛结构特点等，对考虑溶质离子可能占据的位置和可能填隙的位置，具有重要的参考价值. 然而，最终必须根据衍射强度来确定原子的位置.

Al-Ni 体系的 δ 相，理想化合式为 Ni_2Al_3. δ 相的空间群是 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$，三个 Al 原子占据着晶胞的(000)，$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_1\right)$，$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_1\right)$位置，2 个 Ni 占据$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_2\right)$，$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_2\right)$位置，在 δ 相固溶区内富 Ni 一端属填隙式固溶体，参考文献[30]以合金成分为 41.53 at% Ni 试样，测量衍射线相对强度，并与不同类型的固溶体的计算强度进行比较. δ 相结构有两个原子参数 z_1 和 z_2，为了避免原子参数的影响，选择衍射强度与参数无关的($hk0$)型衍射线进行比较.

如为填隙固溶体，合金成分为 41.53 at% Ni，则单胞内含有 3 个 Al 原子和 2.13 个 Ni 原子，如果多余的 0.13 个 Ni 原子占据$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$，即图 8.11 的花圈所示的位置，$f_{Al}$，$f_{Ni}$分别是 Al 原子和 Ni 原子的原子散射因数，则($hk0$)衍射线的结构因数 F_i 为

$$F_i = f_{Al}(1 + A) + f_{Ni}(0.13 + A) \tag{8.10}$$

其中

$$A = 2\cos\pi(h + k)\cos\frac{\pi}{3}(h - k)$$

如为替代式固溶体,则每单胞内含有 2.92 个 Al 原子和 2.08 个 Ni 原子,其结构因数 F_r 为

$$F_r = f_{AN}(1 + A) + f_{Ni}A \tag{8.11}$$

其中

$$f_{AN} = (2.92f_{Al} + 0.08f_{Ni})/3$$

如为空位式固溶体,则晶胞内含有 2.82 个 Al 和 2 个 Ni 原子,有 0.18 个 Al 位置空缺着,其结构因数 F_v 为

$$F_v = f_{AV}(1 + A) + f_{Ni}A \tag{8.12}$$

其中

$$f_{AV} = \frac{2.82}{3}f_{Al}$$

对于 F_i,F_r 或 F_v,面指数只影响结构因数中的 A 值,而 A 值只有两种可能:当 $h^2 + hk + k^2 = 3n$ 时,$A = 2$;当 $h^2 + hk + k^2 = 3n + 1$(n 为整数)时,$A = -1$. 因此,从三种假设所计算出来的相对强度比例只有两组,实际上从每一组中各选一条衍射线来作比较即可说明问题. 表 8.7 列出的是从每组中各选两条衍射线来作强度比较,表中的数值是以($31\bar{4}0$)作标准,三种固溶体类型的强度计算值与观察值调整到相等.

表 8.7 Al-Ni 二元系 δ 相富 Ni 固溶区衍射线观察强度与计算强度的比较

hkil	I_{obs}	I_{calc}		
		填隙	替代	空缺
$10\bar{1}0$	55.9	53.0	53.0	53.0
$11\bar{2}0$	336.3	344.3	246.9	229.0
$22\bar{4}0$	166.3	165.9	118.8	118.3
$31\bar{4}0$	22.6	22.6	22.6	22.6

X 射线衍射强度测量的结果,完全证实了从点阵常数、密度随成分的变化所获得的结论. 在理想成分 Ni_2Al_3 富 Al 的一边,Al 原子无规地替代 Ni 原子,形成替代式固溶体. 而在富 Ni 一边,Ni 原子无规地填充到原来理想结构中所空出的赝立方体的心位置上形成填隙式固溶体.

§8.3 金属合金固溶体的有序化和超结构

大量的替代式固溶体当温度降低时会发生有序化转变,有序化过程是从不同

原子统计分布的状态向不同原子分别占据晶格中不同亚点阵的转变. 例如,组分为 AB 的合金,在无序分布状态,A 与 B 原子无区别地占据在某一点阵,晶体学上的等效晶面都是由彼此统计上相同的原子所组成. 当温度降低到一定值时,某一种原子,例如 A,开始优先占据晶格中的某一亚点阵位置;而另一种原子,例如 B,则优先占据另一亚点阵,形成部分有序结构,这时富 A 原子的晶面与富 B 原子的晶面交替排列. 当温度下降到足够低时,各个亚点阵仅为同一种原子所占据,形成了完全有序的固溶体. A 原子面与 B 原子面交替,相同晶面间的距离为无序状态的两倍(或其他整数倍). 因此,对于有序结构,在布拉格衍射图谱上就会出现超结构衍射线. 完全有序化过程的温度称为无序 - 有序转变温度或有序化温度. 有的合金甚至到熔化的温度,仍然保持着完全有序状态,不存在相应的无序结构.

无序 - 有序转变不仅仅发生在化学配比成分的合金,还可以发生在其他成分,同时有序化温度与合金的成分有关. 除了固溶体的组分有序以外,还可能由于空位的有序而形成的超结构. 无序 - 有序转变有两种情况,一种是跃变式的,属一级相变. 另一种是连续过程的变化,属二级相变.

早在 1915 年,库尔诺阔夫(Курноков)[32]用热分析法和测量电阻、硬度、电阻温度系数等方法研究 Cu-Au 二元系合金时,发现相当于 Cu_3Au 及 CuAu 成分有固态相变存在. 1919 年塔曼(Tammann)[33]观察到,Cu 在 Cu-Au 合金中只有在 Cu 含量超过 50at% 时才能被硝酸所溶解. 由于 Cu 溶于硝酸,而 Au 不被溶解,从而得出结论,在化学计量成分 CuAu 处,Cu 原子和 Au 原子是有序地排列着的,这些早期关于有序化的判断是很间接的. 伯恩(Bain)在 1923 年[34]以及约翰逊等[35]在 1925 年用 X 射线衍射的方法,在衍射照片上第一次观察到,除了无序相所产生的基本线外,还出现强度较弱的超结构线,这有力地证实了原子的有序化,形成了超结构相.

8.3.1　合金相超结构基本类型

大多数的超结构与金属的三种基本结构类型(面心立方 $A1$ 型、体心立方 $A2$ 型和六角密堆积 $A3$ 型)有关.

1. 从无序的 $A1$(f c c)结构,空间群为 $Fm3m$,有序化而形成的超结构

Cu-Au 二元系在高温形成一系列替代式连续固溶体,Cu 原子与 Au 原子统计地占据面心立方的点阵,属 $A1$ 型结构. 经不同温度长时间的热处理后,整个二元系可出现六种不同的相组成,见图 8.13. 其中有四种相结构是由于 Cu 与 Au 原子的有序排列,而形成的超结构,分别属于 $L1_2$ 型、$L1_0$ 型和 $L1_0V_W$ 型结构类型[36]. 此外无序的 $A1$ 型结构还可转变为 $L1_1$ 有序相.

(1) $L1_2$ 型超结构,空间群为 $Pm3m$. Cu-Au 系的合金在低于 170℃ 经一年恒温处理,缓冷至室温的合金,在成分为 20 ~ 37.5at% Au 存在 Cu_3Au 相,成分为

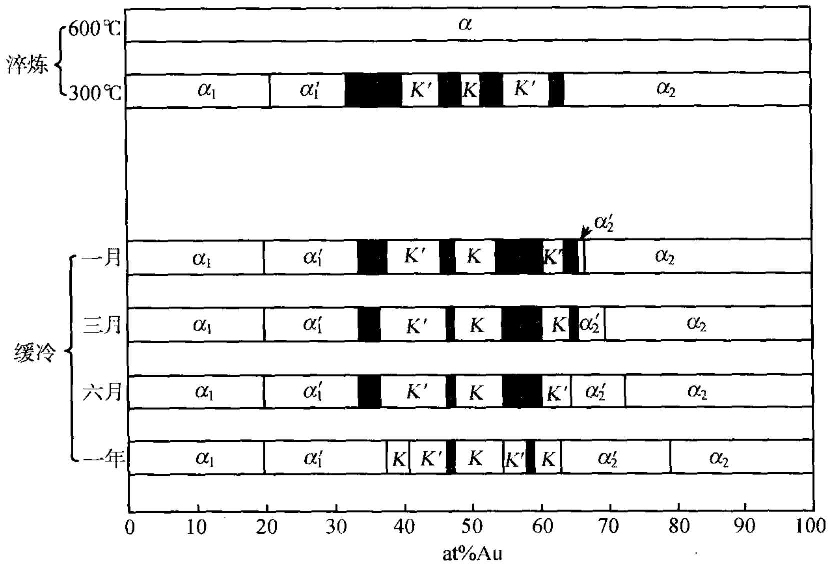


图 8.13 Cu-Au 二元系的相区分布

α_1 为以 Cu 为基的固溶体,属 $A1$ 型结构;α'_1 为相当于 Cu_3Au 的 $L1_2$ 型超结构;

α_2 为以 Au 为基的固溶体,属 $A1$ 型结构;α'_2 为相当于 $CuAu_3$ 的 $L1_2$ 型超结构;

K 为相当于 CuAuI 的 $L1_0$ 型超结构;K'为相当于 CuAuII 的 $L1_0V_W$ 型超结构;

■ 为两相区

63 ~ 79at% Au存在 $CuAu_3$ 相. 由于原子的有序,由空间群为 $Fm3m$ 的无序固溶体($A1$ 型)转变为空间群 $Pm3m$ 的有序相($L1_2$ 型结构),分别由 1 个 Au(或 Cu)有序占据立方单胞的角位置(000),3 个 Cu(或 Au)占据立方单胞的面心位置$\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)$和$\left(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$,图 8.14(a)与(b)分别为无序相和有序相的晶体结构,(c)为衍射图谱的比较.

Cu_3Au 的无序-有序转变温度为 393℃,它随成分偏离理想化学配比而降低. 具有 $L1_2$ 型超结构的合金体系很多,可参阅参考文献[37,38]. 例如 $AlCo_3$, $AlNi_3$, Al_3U, $AlZr_3$, $CaPb_3$, $CaSn_3$, $CaTl_3$, $CoPt_3$, Co_3V, Cr_3Pt, Cu_3Pt, $FeNi_3$, $FePd_3$, $FePt_3$, $GaNi_3$, Ga_3U, $GeNi_3$, Hg_3Zr, In_3U, $LaPb_3$, $LaSn_3$, $MnNi_3$, $MnPt_3$, Ni_3Pt, $PbPd_3$, Pb_3Pr, Pt_3Sn, Pt_3Ti, Pt_3Zn, Si_3U, Sn_3U, $TiZn_3$, Tl_3U 等.

(2) $L1_0$(CuAu Ⅰ)超结构. 在 Cu-Au 二元系中在低于临界温度经一年退火热处理,其成分为 47.5 ~ 54.5at% Au,以及 37.7 ~ 40.7at% Au 和 58.7 ~ 63.2at% Au 的合金,形成 $L1_0$ 型超结构. 如图 8.15 所示,其理想化合式为 CuAu,垂直于 z 轴,

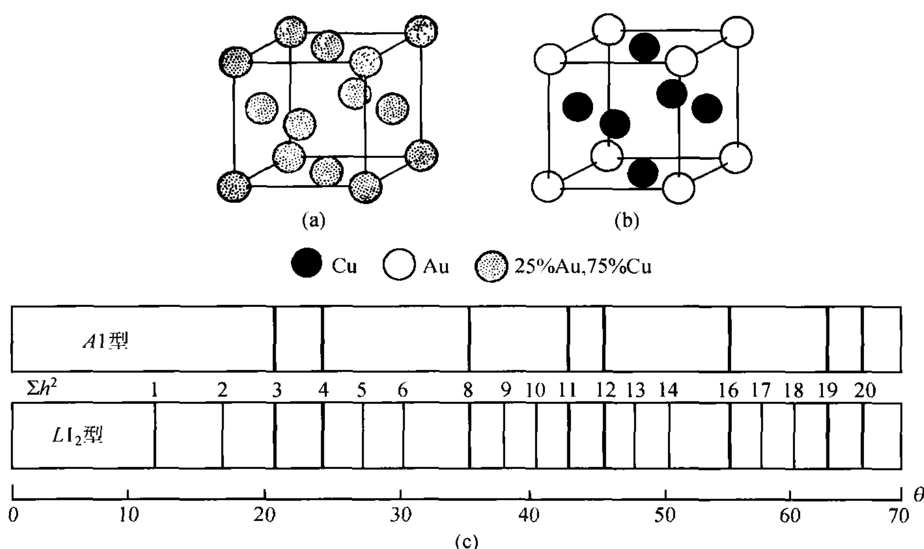


图 8.14　Cu_3Au 的晶体结构

(a)无序相 $A1$ 型结构;(b)有序相 $L1_2$ 型结构;(c)Cu$K\alpha$ 辐射无序相与有序相粉末衍射图谱比较

由纯 Cu 和 Au(非化学配比成分相应为富 Cu 或富 Au)组成的原子面交替排列. 每个原子的近邻配位数为 12,即每个原子最近邻有八个异种原子(上下平面)和四个同种原子(同一平面). 由于原子的有序排列,导致轴比 c/a 偏离 1,其结构从立方转变为四方晶系.

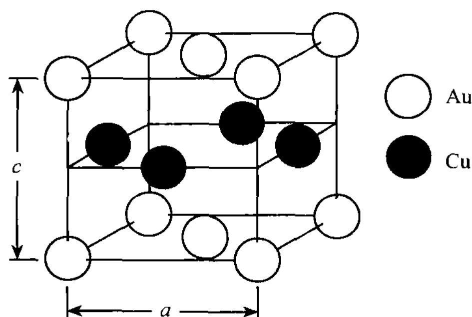


图 8.15　CuAu Ⅰ ($L1_0$ 型)超结构

除了 CuAuI 外,具有这类超结构的合金很多[37,38]. 例如 AgTi, AlTi, BiNa, CdPt, CoPt, CuTi, FePd, FePt, HgPd, HgPt, HgTi, HgZr, NiPt, PtZn 等.

(3) $L1_0V_W$ 型(CuAuII)超结构. 成分在 CuAu 附近,温度在 385 ~ 410℃之间,以及成分为 37.5 ~ 45.5$at\%$ Au 和 60.2 ~ 63.5$at\%$ Au,在 200℃以下长时间热处理后缓冷至室温的合金,具有长周期的 CuAuII 有序结构[36]. CuAuII 型的有序结构

是 CuAuI 结构经堆垛层错而产生的. 把 CuAuI 的结构作为基本单胞,N 为堆垛层错周期数. 假如沿 $\boldsymbol{b}$ 轴方向,在每隔 $N/2$ 个基本单胞的(010)面上产生一层错矢量 $1/2(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$,则在层错平面的两边,Cu 和 Au 原子易位,两次层错矢量的运用将使原子回复至层错前的原来位置. CuAuII 超结构见图 8.16.

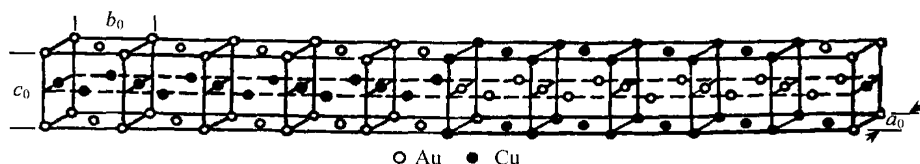


图 8.16 CuAuII($L1_0V_W$ 型)超结构

CuAuII 结构属正交晶系,空间群为 $D_{2h}^{28}-Imam$,所有原子都占据 4(e)($mm2$)等效位置,其晶胞参数 $a=a_0$, $b=Nb_0$, $c=c_0$;a_0, b_0, c_0 是 CuAuI 结构的晶胞参数,其中堆垛周期数 N 常见的有 10,此外,还观察到 $N=12$,14 等[36].

(4) $L1_1$ 型超结构. 在 Pt-Cu 二元体系中成分接近 CuPt 的合金,在无序状态具有面心立方结构,当完全有序时,垂直于体对角线的(hhh)晶面,是由纯 Pt 和纯 Cu 所组成的晶面相间排列. 其晶体结构为菱形(三角)晶系. 空间群为 $R\bar{3}m$, Cu 和 Pt 分别占据 1(a) +3(c)和 1(b)和 3(d)如图 8.17(a)所示,每种原子的近邻有 6 个异种原子和 6 个同种原子. 与无序状态近邻配位情况相同,有序化过程不增加近邻异种原子的数目.

当 Cu 组分超过 50at% 时,Cu 原子无序地替代 Pt 平面上的 Pt. 但当 Pt 原子超过 50at% 时,Pt 原子就不是无序地替代 Cu 平面上的 Cu,而是有规则地替代. 在这一平面上使 Pt 的周围均为 Cu 原子,形成 Cu_3Pt_5 型的超结构,在(hhh)平面上 Pt 原子的排列,见图 8.17(b).

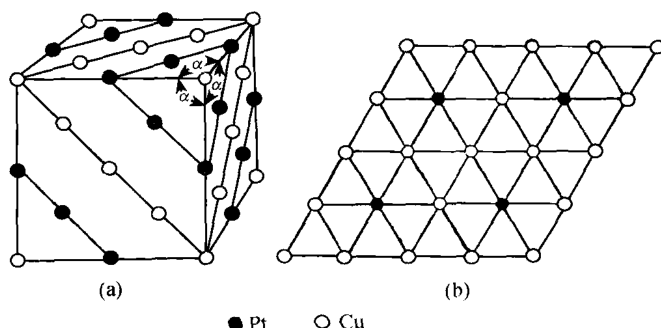


图 8.17 Cu-Pt 二元系超结构

(a) CuPt,$L1_1$ 型超结构;(b) Cu_3Pt_5 型超结构的(hhh)单层原子分布

2. 从 $A2$(b c c)结构形成的超结构

(1) $B2$ 型(或 β 黄铜)超结构. $B2$ 型结构是一系列有序合金中常见的最简单

的结构之一,其理想化合式为 AB. 在无序状态,合金中不同原子(例如 A 和 B)按相同的概率占据体心立方点阵属 *A*2 型结构[如图 8.18(a)];在有序状态,某一种原子(例如 A)占据立方晶格的体心位置,而另一种原子(例如 B),占据立方体的角位置,形成 CsCl *B*2 型结构[如图 8.18(b)].

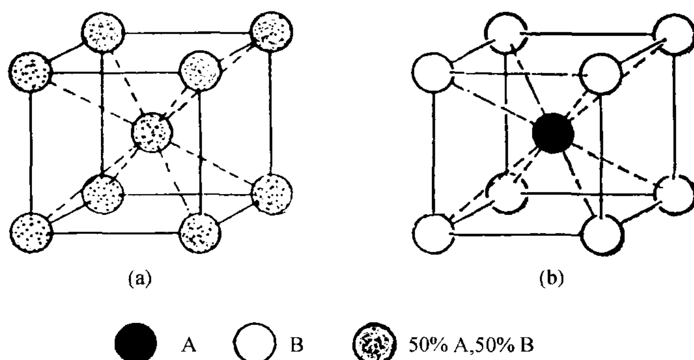


图 8.18　AB 化合物的晶体结构

(a)体心立方 *A*2 型无序相;(b)简单立方 *B*2 型有序相

成分范围为 46 ~ 49at% Zn 的 Cu-Zn 合金,是这一超结构的典型代表. 因此,这类超结构也称 β 黄铜型结构. 49at% Zn 合金的有序转变温度 T_c 为 742K,T_c 随合金的组分偏离理想化合式而下降,具有这一类型超结构的合金很多[38],如 CuBe, CuPd, AgZn, AgMg, FeAl, FeCo, AlNi 等.

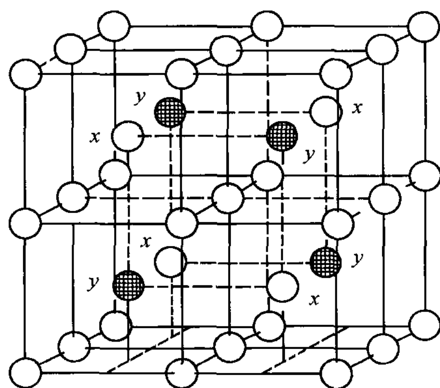


图 8.19　Cu_2MnAl 的晶体结构

(2) DO_3 型(或 Fe_3Al)超结构. DO_3 型超结构的理想化合式为 A_3B,其典型代表是 Fe_3Al. 它是由 Al 在 α-Fe 中无序固溶体(*A*2 型结构),经 Fe 和 Al 两种原子有序化而形成的. 有序相的晶胞由 8 个体心立方堆积而成,如图 8.19 所示. 每单胞含 4 个化合式单位即 12Fe + 4Al, 8Fe 占据 8 个体心立方的角位置,8 个体心位置由 Fe 与 Al 有序分布,4Fe 和 4Al 分别占据图 8.19 的 x 和 y 位置. 有序相的空间群转变为 $Fm3m$. 立方体的点阵常数增大一倍,单胞体积为原来无序相的 8 倍. Fe_3Si, Li_3Bi, Li_3Sb, Li_3Pb, Li_3Hg, Mg_3La, Mg_3Pr 等具有 DO_3 型超结构.

(3) $L2_1$ 型超结构. $L2_1$ 型超结构的理想化合式为 A_2BC,它与 DO_3 型超结构关系密切,化合式为 Cu_2MnAl 的休斯勒(Heusler)合金是 $L2_1$ 型结构的典型代表. 每单胞含 4 个化合式单位,即 8A + 4B + 4C. 图 8.19 的 8 个小立方体的角位置被

Cu(A)占据,8 个小立方体的体心 x 和 y 位置交替地被 Mn(B)和 Al(C)原子占据,即 4Mn 与 4Al 分别占据图 8.19 的 x 与 y 位置. 空间群为 $Fm3m$,Mn 与 Al 的最近邻有 8 个 Cu 原子.

一系列具有铁磁性能和热弹性能的休斯勒合金,如 Cu_2MnSn,Cu_2CoSn,Cu_2FeSn,Cu_2NiSn,Cu_2MnIn,Cu_2MnGa,Cu_2NiAl,Zn_2CuAu,以及 Ni_2TiAl,Ni_2MgSb,Ni_2MgSn,Co_2MnSn,Mg_2LiTl 等均具有 $L2_1$ 超结构.

(4)$D5_{13}$型(Ni_2Al_3)空位有序超结构. $D5_{13}$型超结构是 $B2$ 型结构递变而来的,每单胞含 1 个化合式单位,即 3Al + 2Ni. 可以把它看成由三个立方体所组成,在立方体的角位置由 Al 原子占据,三个立方体中只有两个体心位置被 Ni 原子所占据,另一个有规律地空缺着. 由于空位的有序分布,晶体转变为三角晶系,空间群为 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$. 三个 Al 原子占据三角晶系晶胞的(000),$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_1\right)$,$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_1\right)$位置,即等效点系的 1(a) +2(d),它们相当于立方体的角位置. 两个 Ni 原子占据着$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z_2\right)$,$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}_2\right)$位置,即等效点系 2(d),相当于立方体的心位置. 另一个立方体的心位置$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$,即等效点系 1(b),则空缺着. 其结构见图 8.11,图中空圈为 Al 原子,实圈为 Ni 原子,花圈为空位.

属于 $D5_{13}$ 型超结构,除了 Ni_2Al_3(δ 相)外,Ga_3Pt_2,In_3Pt_2,Al_3Pd_2,In_3Ni_2,Ga_3Ni_2,In_3Pd 等也是属于 $D5_{13}$型超结构类型.

3. 六角密堆积有序超结构

DO_{19}型结构是由无序六角密堆积有序化而形成的超结构,其典型代表有 Cd_3Mg和 $CdMg_3$ 等. Cd 与 Mg 均属 $A3$ 型结构,在高温形成无序固溶体. 当成分为 25at% Mg 或 75at% Mg 的 Cd-Mg 合金缓慢冷却时,通过原子的有序分布而形成了 DO_{19}型超结构. 其理想化合式为 A_3B,空间群为 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$,每单胞含 2 个化合式单位. 2B +6A 原子分别占据 2(c)和6(h)等效位置. 图 8.20(a)是其透视图,图中空圈代表 A 原子,影线圈代表 B 原子. 图中坐标原点根据点群坐标平移了$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}\right)$矢量. 图 8.20(b)是沿 z 轴方向的投影图,图中的 O 点是空间群的坐标原点,下方粗线所示的菱形点群坐标是未平移前的单胞位置. 符号 × 表示在 z 轴方向与第一层相隔 $c/2$ 高处的 A 原子位置,•则表示在 z 轴方向与第一层相隔$c/2$ 高处的 B 原子位置. 以 Cd_3Mg 为例,a = 6. 2209Å,c = 5. 0348Å,c/a = 0. 8093. 由于 Mg 原子在 x-y 平面上的有序分布,单胞 a 轴的长轴等于无序六角密堆积结构的 2 倍,c 轴长度不变. 因此,单胞的体积为无序结构的四倍,单胞所含原子数也为四倍,轴比 c/a 值约为理想六角密堆积的 1/2(理想轴比 c/a = 1. 633),与无序结构相同,每个原子最近邻的配位数均为 12.

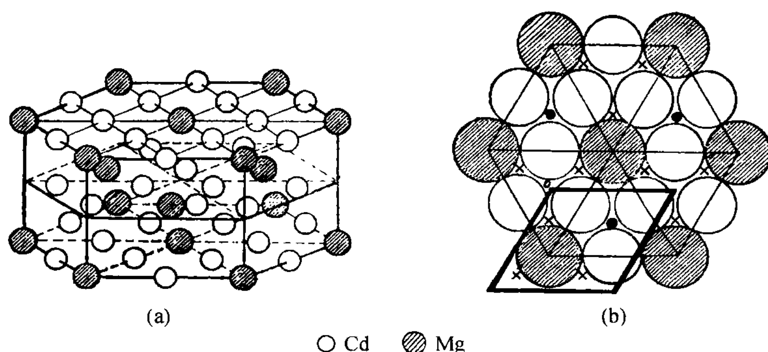


图 8.20　Cd_3Mg(DO_{19}型)的晶体结构

(a)透视图;(b)沿 z 轴投影图

DO_{19}型超结构还可以从立方密堆积结构经层错有序而来. 例如理想成分为 Mn_3Ga 的合金[39,40],在高温,它是 Ga 在 γ-Mn(fcc 结构)中的固溶体,属无序立方密堆积 *A*1 型结构,当温度降低时,从 *A*1 型结构的…ABCABC…层次排列层错成…ABAB…排列,同时 Ga 原子在 *x-y* 平面上有序分布而形成了 DO_{19}型结构.

8.3.2　长程有序度和短程有序度

上两节所讨论的无序固溶体和有序超结构是无序和有序状态的两种极端的情况. 金属合金经过适当的热处理可获得这两种极端状态间的中间状态. 在这种中间状态中原子的排列既不是完全规律的超结构排列,也不是完全无序的固溶体的随机排列. 例如,上一节所叙述的 Cu_3Au 组分. 在 390℃以上为无序立方密堆积结构,低于 390℃时,经有序化转变为简单立方点阵,有序相的电阻约为无序状态的一半. 当加热有序相,超结构转变为固溶体的无规律排列,约在 100℃范围内电阻一直在逐渐增加,这种转变不是突变,但在临界温度变化加剧. 当从高温冷却固溶体时,超结构可逐渐恢复. Cu-Au 二元系的等原子成分 CuAu,在临界温度 410℃以上为无序固溶体,在 390℃以下 Cu 与 Au 原子有序分布,沿原面心立方点阵的(001)平面成层交替排列,形成 CuAuI 四方结构. 在 390 ~ 410℃之间为 CuAuII 超结构. CuAuI 四方相的轴比 c/a 在 390℃为 0.947;380℃为 0.939;320℃为 0.932;缓冷至室温为 0.925,CuAuI 相轴比 c/a 随温度的变化也表明,CuAuI 的有序化是在临界温度加剧转变的渐变过程.

在固溶体的有序化过程,实际上存在有长程有序和短程有序两种状态.

1. 长程有序　由于温度或其他因素的影响,合金在不同条件下的有序化程度是不一样的. 低于临界温度 T_c,合金发生有序转变,T_c的高低与有序化能 E_0 有关. 对于 AB 合金,$T_c \approx E_0/4k$(k 为玻尔兹曼常数). 通常用"有序度"来表征物质的有序化程度,有序度是表示不同原子在晶胞中占据相应各自亚点阵位置的百分数.

当完全无序,原子统计随机分布在各个亚点阵位置时,其有序度为0. 当完全有序,即不同原子分别占据各自的亚点阵位置时,其有序度为1. 表示有序度的方法很多,这里列举两种表示法加以说明[41].

(1)有序度与晶体结构和合金成分偏离理想化学配比有关的表示法. 这种表示法只有当合金成分正处于理想化学配比,完全有序时,有序度才为1. 在A-B二元体系中,存在替代式固溶体,合金的成分为N_A个A原子和N_B个B原子,其晶胞含有N个阵点数,它分为两个亚点阵(1)与(2),有序时A原子占据亚点阵(1),B原子占据亚点阵(2),$N^{(1)}$和$N^{(2)}$分别为亚点阵(1)和亚点阵(2)的阵点数.

令亚点阵(1)相对浓度$\nu=\dfrac{N^{(1)}}{N}$,A原子相对浓度$C_A=\dfrac{N_A}{N}$,只有当理想化学配比成分,完全有序时ν才与C_A相等,一般情况下,ν不等于C_A. $N_A^{(1)}$和$N_A^{(2)}$分别表示A原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的原子数,$N_B^{(1)}$和$N_B^{(2)}$相应表示B原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的原子数. 因此,A与B原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的概率分别为

$$P_A^{(1)} = N_A^{(1)}/N^{(1)}, \quad P_A^{(2)} = N_A^{(2)}/N^{(2)} \tag{8.13}$$

$$P_B^{(1)} = N_B^{(1)}/N^{(1)}, \quad P_B^{(2)} = N_B^{(2)}/N^{(2)} \tag{8.14}$$

同时

$$\left.\begin{aligned} &N_A^{(1)} + N_A^{(2)} = N_A, \quad N_B^{(1)} + N_B^{(2)} = N_B, \\ &N_A + N_B = N^{(1)} + N^{(2)} = N \\ &N_A^{(1)} + N_B^{(1)} = N^{(1)}, \quad N_A^{(2)} + N_B^{(2)} = N^{(2)} \end{aligned}\right\} \tag{8.15}$$

所以

$$\left.\begin{aligned} &P_A^{(1)} + P_B^{(1)} = 1, \quad P_A^{(2)} + P_B^{(2)} = 1 \\ &\nu P_A^{(1)} + (1-\nu)P_A^{(2)} = C_A \end{aligned}\right\} \tag{8.16}$$

长程有序度η定义为

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1-\nu} \tag{8.17}$$

从式(8.16)与(8.17),所有的概率$P_A^{(1)}$,$P_A^{(2)}$,$P_B^{(1)}$,$P_B^{(2)}$均可用η和ν来表示.

$$\left.\begin{aligned} &P_A^{(1)} = C_A + (1-\nu)\eta, \quad P_B^{(1)} = 1 - C_A - (1-\nu)\eta \\ &P_A^{(2)} = C_A - \nu\eta, \quad\quad\;\;\; P_B^{(2)} = 1 - C_A + \nu\eta \end{aligned}\right\} \tag{8.18}$$

长程有序度η正比于$P_A^{(1)}$和C_A的差值,所以对于完全无序的合金,不论什么成分有序度均为0. 化学配比成分的合金,当完全有序时,有序度η为1. 而非化学配比的合金,由于$C_A\neq\nu$,η小于1. 对于$C_A\leqslant\nu$合金,当最大的可能有序时,全部A原子占据亚点阵(1),即$P_A^{(2)}=0$,在这种情况下,从式(8.18)可得最大的有序度

$$\eta_{\max} = C_A/\nu \tag{8.19}$$

假如 $C_A \geqslant \nu$，则亚点阵(1)全部被 A 原子所占据，即 $P_A^{(1)}=1$，所以，在这种情况下，其最大有序度为

$$\eta_{max} = \frac{1 - C_A}{1 - \nu} \tag{8.20}$$

所以，最大的长程有序度与合金的成分有关，图 8.21 是 $\nu = \frac{1}{4}$ 和 $\frac{1}{2}$ 时，最大有序度与 A 原子浓度 C_A 的关系，对于非化学配比成分 $\eta < 1$ 的合金，不可能获得晶格理想周期性的排列.

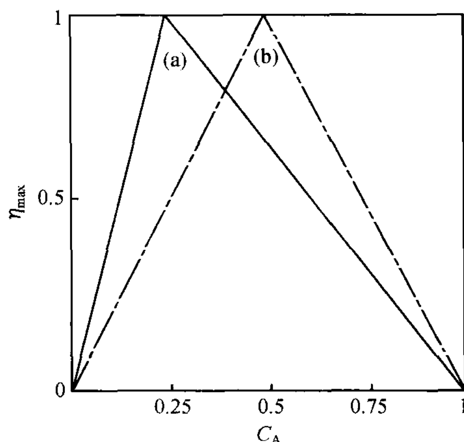


图 8.21　AB_3(a)和 AB(b)合金最大有序度 η_{max} 与成分 C_A 的关系

(2)最大有序度与合金成分无关，均取 1 的有序度 η^* 表示法

$$\eta^* = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{\gamma} \tag{8.21}$$

当 $C_A \leqslant \nu$ 时，$\gamma = C_A \frac{1-\nu}{\nu}$；当 $C_A \geqslant \nu$ 时，$\gamma = 1 - C_A$.

所以，任何成分的合金，其有序度总是从 0(无序合金)到 1(该成分最大可能有序度). 因此，η^* 方便于表征某一成分合金对最大可能有序度的偏离，而 η 则是表征某一合金对化学配比成分完全有序的偏离.

对于化学配比成分的合金，$C_A = \nu$，式(8.17)与(8.21)是相同的，$\eta = \eta^*$. 对于非化学配比的成分的合金，η 与 η^* 的关系为

$$\eta = \frac{\gamma}{1 - \nu}\eta^* \tag{8.22}$$

对于化学成分多于两种原子或一种原子占据多于两种点阵时，不可能只用一个长程有序参量 η 来表示，在这种情况下，必须应用几个相似的长程有序参量.

2. *短程有序*　在晶体中主要的相互作用是最近邻原子间的作用，短程有序是

依据某一种原子周围异种原子对的数目来表征. 对于成分为 AB 化学配比的二元合金,短程有序度 σ 可用下式表示:

$$\sigma = \frac{2N_{AB} - N^*}{N^*} \tag{8.23}$$

式中 N_{AB}为 A 与 B 近邻原子对的数目,N^* 为近邻原子对的总数目. 如β 黄铜,完全有序时,每个原子最近邻有 8 个异种原子,与每一原子的近邻数相等,$N_{AB} = N^*$,$\sigma = 1$. 当完全无序分布时,$N_{AB} = \frac{N^*}{2}$,则 $\sigma = 0$.

短程有序度如同长程有序随着温度的上升而下降,但它在高于有序-无序转变温度,短程有序并不消失.

从式(8.23)可知,A 原子近邻为 B 原子的概率 P_{AB}为

$$P_{AB} = \frac{N_{AB}}{N^*} = \frac{1}{2}(1 + \sigma) \tag{8.24}$$

因此,A 原子近邻仍为 A 原子的概率 P_{AA}为

$$P_{AA} = 1 - P_{AB} = 1 - \frac{1}{2}(1 + \sigma) = \frac{1}{2}(1 - \sigma) \tag{8.25}$$

在温度为 T 的平衡状态,P_{AA}与 P_{AB}比值的关系式可表示为

$$\frac{\frac{1}{2}(1 - \sigma)}{\frac{1}{2}(1 + \sigma)} = \frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)} = e^{-E/kT} \tag{8.26}$$

式中 E 为从一对 AB 对转变为 AA 对和 BB 对时,晶体能量的变化

$$E = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) - E_{AB} \tag{8.27}$$

式中 E_{AA},E_{BB},E_{AB}分别为 A-A,B-B,A-B 原子对的相互作用能.

E 为正值时近邻主要为异种原子形成有序结构. E 为负值时,趋向于同种原子成对,形成原子簇.

8.3.3 有序度与堆垛层错数的衍射测定法

1. 有序度的测量

合金超结构的存在最直接的观察法是电子衍射法、中子衍射法和 X 射线衍射法. 这三种衍射方法的原理是一样的,下面以 X 射线衍射为例加以说明.

当合金处于完全无序状态时,所有原子面都是等同的,不会出现超结构衍射线. 在有序化过程中,原子逐步处于有序状态,超结构衍射线出现,并随着有序度的增加,超结构衍射线的强度随之增强. 因此,超结构衍射线强度的精确测量,是测定合金有序度的重要方法.

在有序化过程,合金的衍射线可以分为两类:一类是与有序度无关的基本结构衍射线,另一类是与有序度有关的超结构衍射线. 表 8.8 是几种简单结构类型的基本结构线与超结构衍射线出现的晶面指数.

表 8.8　几种简单结构类型相应的基本结构衍射线和超结构衍射线的面指数

结构类型	基本结构衍射线面指数	超结构衍射线面指数
NaCl 型	h,k,l 全部偶数	h,k,l 全部奇数
CsCl($B2$)型	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
$Cu_3Au(L1_2)$型	h,k,l 全奇数或全偶数	h,k,l 奇偶兼有
CuAu Ⅰ ($L1_0$)型	h,k,l 全奇数或全偶数	当同一种原子所组成的平面垂直于 z 轴时 h,k 为偶数,l 为奇数 h,k 为奇数,l 为偶数

某一衍射面(hkl)的衍射强度 I_{hkl}正比于晶体的结构因数 F_{hkl}的平方

$$I_{hkl} = CF_{hkl}^2 \tag{8.28}$$

式中 C 对于某晶面是常数,它与该晶面的多重因数 M,洛伦兹偏振因数 L_P,吸收因数的倒数 $A^*(\theta)$和温度因数 $T(\theta)$成正比

$$C = K \cdot M \cdot L_p \cdot A^*(\theta) \cdot T(\theta)$$

关于与衍射强度相关的因数已在第四章中作过讨论.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\phi_j} \tag{8.29}$$

式中 f_j 为原子 j 的散射因子,ϕ_j 为原子 j 的相因子,$i=\sqrt{-1}$.

以成分为 AB 的 $B2$ 型超结构为例,每单胞有两个原子,A 与 B 的原子坐标分别为(000)和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$. 设合金的有序度为 η,当 $\eta=1$ 时,有

$$F_{hkl} = f_A + f_B\cos(h+k+l)\pi \tag{8.30}$$

对于基本结构线($h+k+l=2n$),其结构因数 $F_{(+)}$与合金的有序度无关

$$F_{(+)} = f_A + f_B \tag{8.31}$$

对于($h+k+l=2n+1$)的衍射线,其结构因数 $F_{(-)}$取决于有序度 η.

$$F_{(-)} = (P_A^{(1)}f_A + P_B^{(1)}f_B) - (P_A^{(2)}f_A + P_B^{(2)}f_B) \tag{8.32}$$

根据关系式(8.18)得

$$F_{(-)} = (f_A - f_B)\eta \tag{8.33}$$

X 射线衍射所测量的衍射强度一般为相对强度,测定合金的有序度必须利用基本结构线的强度 $I_{(+)}$作为标准来计算

$$I_{(+)} = C_1F_{(+)}^2 = C_1(f_A + f_B)^2 \tag{8.34}$$

$$I_{(-)} = C_2F_{(-)}^2 = C_2(f_A - f_B)^2\eta^2 \tag{8.35}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{C_1 I_{(-)}}{C_2 I_{(+)}}} \cdot \frac{(f_A + f_B)}{(f_A - f_B)} \tag{8.36}$$

式(8.36)中 C_1, C_2, f_A, f_B 都是衍射角和波长的函数,对于不同面指数(hkl)的衍射线必需分别计算. 为获得准确的有序度,一般选择若干条基本结构线和超结构衍射线的强度进行计算,而后取其平均值,同时所选择衍射线的强度要适中,应在探测器的线性记录范围内,通常选择尽可能强的超结构衍射线和相对弱的基本结构衍射线,同时尽量选择超结构衍射线与基本结构衍射线相靠近的一对,以减小常数 C 值的差异.

从式(8.36)可见,有序度测量的准确度,在很大程度上取决于 A,B 原子散射因数的差值($f_A - f_B$),为了增大($f_A - f_B$)的差值,可选择略大于 A 或 B 元素吸收边的波长. 原子散射因数与波长有关,在合金组分的特征波长附近明显下降,即反常散射,对于不同元素,所相应的波长不同. 因此,选择某一合适的波长,有可能增加($f_A - f_B$)的差值.

2. 堆垛层错数的测定

堆垛层错超结构系由某一基本单胞沿某一方向,产生有规则周期性的堆垛层错而形成的. 其堆垛层错数可从相应超结构线的间距来确定.

以 CuAu Ⅱ 为例,其基本单胞的矢量为 $\boldsymbol{a}_0, \boldsymbol{b}_0, \boldsymbol{c}_0$,当其沿 y 轴的堆积层错数为 N 时,在每隔 $N/2$ 个基本单胞,沿(010)面上产生 $\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_0 + \boldsymbol{c}_0)$ 的层错矢量,见图 8.16 所示. CuAu Ⅱ 属正交晶系,空间群为 $D_{2h}^{28} - Imam$,所有原子均占据该空间群的 4(e)等效位置. 点阵常数 $a = a_0, b = Nb_0, c = c_0$;其中 $a_0 = b_0$.

根据空间群的要求,衍射线的面指数必须满足 $h + k + l = 2n$ 的衍射条件. 根据对结构因数的计算,衍射线的出现规律,除了必须满足体心点阵的消光规律外,可以分成下列几类:

(1) 衍射强度最大的基本结构线(n, p, q 为整数),面指数服从

$$k = nN\begin{cases} l = 2p,\ n = 2q \\ l = 2p + 1, n = 2q + 1 \end{cases} \tag{8.37}$$

(2) 最强的超结构衍射线,面指数服从

$$k = nN \pm 1\begin{cases} l = 2p,\ n = 2q + 1 \\ l = 2p + 1, n = 2q \end{cases} \tag{8.38}$$

(3) 其他超结构衍射线的强度比较微弱,其面指数服从 $k = nN \pm m$,m 为奇数,可以是 3,5,…直至其最大值等于或小于 $N/2$,然后再依次速减,直至 $m = 1$ 为止. 当 m 值从最小值增加到最大值的半周内,l 是偶数或奇数,则 n 必须是奇数或偶数. 当 m 从最大值减少到最小值的半周内,则 l 是偶数或奇数,n 也必须是偶数或奇数. 超结构衍射线的强度随 m 的增加而递减.

以 $N = 12$ 为例,原子在理想位置时,基本衍射线结构因数的平方为 $|F|^2 =$

$576(f_{Cu}+f_{Au})^2$,这里f_{Cu}和f_{Au}分别为 Cu 和 Au 的原子散射因数. 最强的超结构衍射线 $k=12n\pm1$,l 为偶数或奇数,则 n 必须是奇数或偶数. 其结构因数的平方为 $234.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$,其他超结构衍射线的结构因数平方分别为 $23.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$,$10.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$…其强度就弱不足道了. 实际上在粉末衍射图谱上,除基本衍射线外,只能观察到 $m=1$ 时的超结构衍射线.

(4)面指数虽符合一般规律 $h+k+l=2n$,但存在下列情况之一者,结构因数为 0.

(i) 对于$(h0l)$面指数,$h\neq2n,l\neq2n'$;

(ii) $k=2n'\neq nN$;

(iii) $k=nN\begin{cases}l=2p,\ n=2q+1,\\ l=2p+1,\ n=2q.\end{cases}$

CuAuⅡ衍射线的面指数(hkl)和基本单胞 CuAuI 面指数$(h_0k_0l_0)$存在一一对应关系,其规律如下:

当 $h_0+l_0=2n$,则这一衍射线在 CuAuⅡ相中保持单线不变,其相应面指数为(h_0,Nk_0,l_0);

当 $h_0+l_0=2n+1$,则在 CuAuⅡ相中,这一衍射线分裂为双线,其相应的面指数为$(h_0,\ Nk_0-m,\ l_0)$及$(h_0,\ Nk_0+m,\ l_0)$,但当 $k_0=0$ 时,则双线合二为一.

CuAuⅡ超结构衍射图谱上 $k=nN\pm m$,式中的 n,实际上相当于 CuAuⅠ相中的 k_0,CuAuⅠ相是四方结构,因此在运用上述关系时,h_0 和 k_0,允许互换.

当 CuAuⅠ结构演变为 CuAuⅡ结构时,凡 $h_0+l_0=2n+1$ 的衍射线者劈裂为双线,其相应的衍射指数为$(h_0,\ Nk_0\pm1,\ l_0)$,如果基本单胞的点阵常数不变,则 N 愈大,这些双线间的距离就愈小,当 N 趋近于无穷大时,则双线变成单线,CuAuⅡ结构和 CuAuⅠ结构的区别就不复存在.

因此,如果基本单胞的大小不变,则可利用超结构相中劈裂的双线的线间距离准确地测定 CuAuⅡ的堆垛层错数 N 值. 对于 $k=k_0N\pm1$,这一对超结构衍射线为

$$\sin^2\theta_{k_0N+1}=\frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h_0^2}{a_0^2}+\frac{(k_0N+1)^2}{(Nb_0)^2}+\frac{l_0^2}{c_0^2}\right]\tag{8.39}$$

$$\sin^2\theta_{k_0N-1}=\frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h_0^2}{a_0^2}+\frac{(k_0N-1)^2}{(Nb_0)^2}+\frac{l_0^2}{c_0^2}\right]\tag{8.40}$$

因此

$$N=\frac{k_0\lambda^2}{b_0^2(\sin^2\theta_{k_0N+1}-\sin^2\theta_{k_0N-1})}\tag{8.41}$$

表 8.9 是参考文献[36]用 45at% Au 合金经三个月缓冷处理后所得的 CuAuⅡ的衍射数据,照相时所用的是 Co$K\alpha$ 辐射,所有双线的 $\sin^2\theta$ 值都已换算成相应的 Co$K\alpha$ 值,根据基本衍射线(在表 8.9 中下面划有横线),计算了基本单胞的点阵常

数 $a_0=b_0=3.9387\text{Å}$，$c_0=3.6551\text{Å}$，从三对劈裂双线$(1,N\pm1,0)$，$(0,2N\pm1,1)$和$(1,N\pm1,2)$的衍射角差值，利用式(8.41)可求得堆垛层错的周期 $N=10$. 从而计算了 CuAu Ⅱ 超结构相 $\sin^2\theta$ 的计算值. 表 8.9 中仅列出 $k=nN\pm1$，而 l 和 n 奇偶各异的计算值. 从表 8.9 可见 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值符合得很好. 由于这一方法求堆垛周期 N 所用的是 $\sin^2\theta$ 的差值，可抵消一部分可能还未被消除的系统误差，因此在测定 N 值时具有较高的准确度. 从而，在 CuAu Ⅱ 相区内不仅具有 $N=10$的超结构，还发现堆垛周期 N 大于 10 的超结构相.

表 8.9　CuAu Ⅱ 超结构相衍射线观察校正值 $\sin^2\theta_{cor}$ 和计算值 $\sin^2\theta_{calc}$

I	$\sum h_0^2$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$	I	$\sum h_0^2$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$
w		0 1 1	0.06049	0.06043	vs	11	3 10 1	0.57644	0.57666
f		1 9 0	0.09348	0.09353		11	1 30 1	0.57644	
f		1 11 0	0.11414	0.11395	s	11	1 10 3	0.64306	0.64322
vs	3	1 10 1	0.16327	0.16309	s	12	2 20 2	0.65307	0.65325
s	4	2 0 0	0.20659	0.20659	f		1 29 2	0.72589	0.72569
	4	0 20 0	0.20659				0 19 3	0.72621	
m	4	0 0 2	0.23990	0.23976	f⁺		3 9 2	0.74655	0.74682
vf		0 19 1	0.24642	0.24583			2 1 3	0.74687	
f		2 1 1	0.26706	0.26699	f		3 11 2	0.76721	0.76722
vf		0 21 1	0.28774	0.28731			0 21 3	0.76753	
f		1 9 2	0.33338	0.33311	f		1 31 2	0.78787	0.78679
f		1 11 2	0.35404	0.35363	w	16	4 0 0	0.82635	0.82639
m	8	2 20 0	0.41317	0.41313		16	0 40 0	0.82635	
s	8	2 0 2	0.44648	0.44624	vf		0 39 1	0.84552	0.84531
	8	0 20 2	0.44648		f		4 1 1	0.88683	0.88715
f		2 19 1	0.45300	0.45320	vf		3 29 0	0.89916	0.89813
vf		1 29 0	0.48599	0.48586			0 41 1	0.92817	
f⁻		2 21 1	0.49432	0.49431	w⁻		2 19 3	0.93280	0.93246
vf		3 9 0	0.50665	0.50762	w⁺	16	0 0 4	0.95958	0.95912
vf		3 11 0	0.52731	0.52689			3 31 0	0.96114	
vf		0 1 3	0.54028	0.53974	w		2 21 3	0.97411	0.97418
		1 31 0	0.54787		s	19	3 30 1	0.98961	0.98953

注：vs——很强；s——强；m——中；w——弱；f——微弱；vf——很微弱；$\sum h_0^2$——无序相结构面指数的平方和.

§ 8.4　化合物空位有序和组分有序

8.4.1　无机化合物的空位有序

无机化合物绝大多数是由离子键或共价键结合而成. 在晶体结构中需要保持

键价的平衡. 因而除了同价态,离子半径相近的组分有可能存在有序化的过程外,组分的有序化过程在无机化合物中是不多见的,本节主要讨论无机化合物中的空位在热处理过程中的有序化及其晶体结构的变迁.

图 8.22 是 α-$LiIO_3$, $Mg(IO_3)_2$, $Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ 的粉末衍射图谱. 它们的点阵常数见表 8.10. 从衍射图谱可见,虽然它们晶体结构的复杂程度不尽相同,但都从α-$LiIO_3$衍生而成. α-$LiIO_3$ 结构属六角晶系,空间群为 $P6_3$,每单胞含 2 个化合式单位,即含 2 个 IO_3^- 基团和 2 个占据 2(a) 等效点位置 $(0,0,z)$ 和 $\left(0,0,\frac{1}{2}+z\right)$ 的 Li^+ 离子所组成. 在 2(a) 等效点上,对于 $Mg(IO_3)_2$, $Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构,阳离子只占据其中的一半,另一半为空缺;而 IO_3^- 基团在上列四种碘酸盐晶体结构中的相座图案,则基本相同,只是它们受空位分布不同的影响,IO_3^- 基团的位置将发生偏离和畸变.

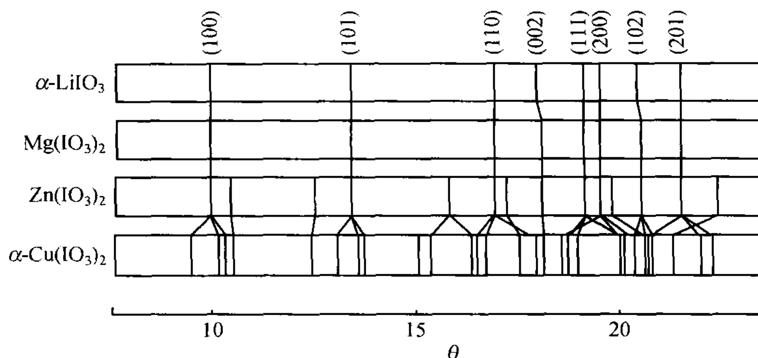


图 8.22　α-$LiIO_3$, $Mg(IO_3)_2$, $Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ X 射线粉末衍射图谱的比较

表 8.10　α-$LiIO_3$, $Mg(IO_3)_2$, $Zn(IO_3)_2$, α-$Cu(IO_3)_2$ 晶体结构参数的比较

晶体	空间群	点阵常数					参考文献
		a/Å	b/Å	c/Å	γ	V_0Å^3	
α-$LiIO_3$	$P6_3$	5.481	5.481	5.171	120°	134.532	[13]、[14]
$Mg(IO_3)_2$	$P6_3$	5.478	5.478	5.128	120°	133.267	[25]、[42]
$Zn(IO_3)_2$	$P112_1$	5.469	10.938	5.1158	120°	132.513	[43]、[45]
α-$Cu(IO_3)_2$	$P112_1$	5.56902	9.26976	5.11098	95.82°	131.243	[44]

注:V_0 为基本单胞的体积,按每单胞含 $2IO_3^-$ 基团计算.

$Mg(IO_3)_2$ 与 α-$LiIO_3$ 相比,Mg^{2+} 离子只占据 $P6_3$ 空间群 2(a) 等效点位置的一半,当高温淬炼试样时,其粉末衍射图谱所有的衍射线条都十分明锐,点阵常数 c 值明显减小,这表明空位和 Mg^{2+} 在 2(a) 位置无规律分布,退火热处理的试样,由于空位的富集,使粉末衍射图谱(002)衍射线宽化[25,42].

经退火热处理,比较完整的 $Zn(IO_3)_2$ 晶体的粉末衍射图谱见图 8.22. 它与

α-$LiIO_3$相比,强度较大的衍射线基本相同,但多出一些强度较弱的衍射线,表明$Zn(IO_3)_2$的结构可能是由α-$LiIO_3$型结构衍生而来,当$b=2a$时,指标化了全部衍射线,点阵常数见表8.10. $Zn(IO_3)_2$的晶胞比α-$LiIO_3$大一倍,每单胞含$2Zn^{2+}+4I^{5+}+12O^{2-}$. 由于超结构衍射线的出现和$IO_3^-$基团位置的偏移,晶体从六角晶系的$P6_3$空间群,降低为单斜晶系的$P112_1$空间群(为便于与$\alpha$-$LiIO_3$晶体比较,单斜晶系的唯一轴取$z$轴),$Zn(IO_3)_2$晶体结构分析结果的原子参数见表8.11,晶体结构沿z轴(单斜晶系的唯一轴)在$x-y$平面投影的示意图见图8.23. 为了便于与α-$LiIO_3$的晶体结构进行比较,沿y轴平移$b/4$,如图8.23虚线所示. 则原子分布与α-$LiIO_3$的原子相座图案相似,所不同的是在α-$LiIO_3$结构中的Li^+离子的位置,在$Zn(IO_3)_2$晶体结构中只有一半被Zn^{2+}有序占据,另一半为有序空缺. 在$z=0.905$的平面,图8.23虚线所示菱形的短对角线位置被Zn^{2+}离子占据,长对角线位置为空位. 在$z=0.405$的平面,则长对角线位置被Zn^{2+}离子占据,而短对角线位置为空位.

表8.11　$Zn(IO_3)_2$晶体的原子参数

原子	x/a	y/b	z/c
Zn	0	0.250	0.905
I(1)	0.338	0.072	0
I(2)	0.349	0.599	0
O(1)	0.268	0.913	0.172
O(2)	0.656	0.198	0.172
O(3)	0.091	0.106	0.172
O(4)	0.645	0.739	0.172
O(5)	0.328	0.448	0.172
O(6)	0.066	0.606	0.172

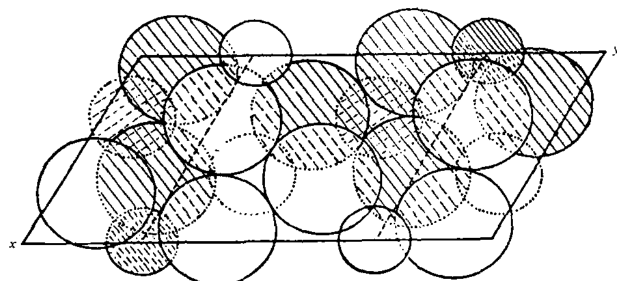


图8.23　$Zn(IO_3)_2$晶体结构沿z轴方向的投影图

小圆圈——Zn^{2+};其中有影线的 ◍ $z=0.405$;空圈 ○ $z=0.905$;

中圆圈——I^{5+};　其中有影线的 ◍ $z=0$;　空圈 ○ $z=0.5$;

大圆圈——O^{2-};其中有影线的 ◍ $z=0.172$;空圈 ○ $z=0.672$

由于Zn^{2+}和空位在晶体中的有序分布,引起IO_3^-在x-y平面偏离6_3轴的对称

位置,同时两个独立的 IO_3^- 偏离的方向和程度不同. 对于 I(1),沿 x 方向移动 $0.005a$(0.027Å),沿 y 方向移动 $-0.011b$(-0.120Å). 而对于 I(2),沿 x 方向移动 $0.016a$(0.088Å),沿 y 方向移动 $0.016b$(0.175Å). 由于 IO_3^- 偏离 $P6_3$ 空间群的 6_3 轴对称位置,$Zn(IO_3)_2$ 晶体的空间群降为 $P112_1$,也由于两个独立的 IO_3^- 偏离程度不同,$Zn(IO_3)_2$ 晶胞加大一倍,出现超结构. 晶体的对称性虽然下降,但由于 γ 角仍保留 120°,同时点阵常数 $b=2a$. 由对称性下降所增加的衍射线,除了 $k=2n+1$ 为新出现的衍射线外,其余的均与原来的 $P6_3$ 空间群所应有的衍射线重叠.

α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构[44]也可以看成是由 α-$LiIO_3$ 型结构演变而来. 由于空位和 Cu^{2+} 离子的有序对 IO_3^- 基团的位置有较大的影响. 导致 $b\neq na$,γ 角也偏离 120°,晶体结构分析结果表明,空间群下降为 $P112_1$,晶体的点阵常数见表 8.10,因此,在粉末衍射图谱上与 α-$LiIO_3$ 的结构相比,多出现了一系列由其衍生出来的衍射线,其对应关系见图 8.22.

8.4.2　金属化合物组分的有序化

金属间化合物绝大多数是通过金属键使金属原子结合在一起,金属键与离子键和共价键不同,它没有方向性,饱和性和空间分布的限制,也不受电价平衡和近邻原子数目的限制. 因此,金属合金固溶体和化合物在热处理过程,组分有序是经常发生的一种现象.

在 Al 含量少于 50at% 的 Fe-Al 二元系中,用图 8.24 和图 8.25 说明 Fe-Al 二元系组分在热处理条件下的组分有序化过程.

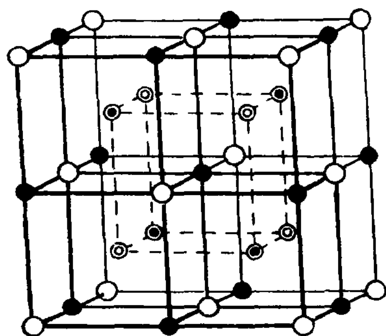


图8.24　a, b, c, d 在晶胞中的位置
○ a;　● b;　⊙ c;　◎ d

在高温淬炼的含 Al 量少于 50at% 的 Fe-Al 合金中,Al 在 Fe 中形成无序分布固溶体. Al 在图 8.24 的 a,b,c,d 位置占有率为 Al 含量的原子百分数. 属 α-Fe 体心立方($A2$)型结构. 其晶胞体积为图 8.24 的 1/8. 经退火处理缓冷的合金,组分发生有序化. Fe 原子占据立方体 a 和 b 的角位置,立方体 c 和 d 的心位置被 Fe 和 Al 原子随机占据,其晶体结构转变为非理想化学配比的 $B2$(CsCl)型结构. 对于 25at% Al 的合金,当组分完全有序化后,Al 占据图 8.24 全部 c 位置,Fe_3Al 有序相属 BiF_3 (DO_3)型结构,空间群为 $Fm3m$,每单胞含 4 个化合式单位,晶胞体积为无序相的 8 倍. 对于含 Al 量为 50at% 的合金,当组分完全有序化后,Al 占据图 8.24 全部 c 和 d 位置,FeAl 有序相属理想化学配比的 CsCl($B2$)型结构,属简单立方点阵,每单胞

含 1 个化合式单位,晶胞体积与无序相的晶胞体积相同. Fe-Al 二元系不同 Al 含量合金有序化过程在 a,b,c,d 位置的占有率如图 8.25 所示.

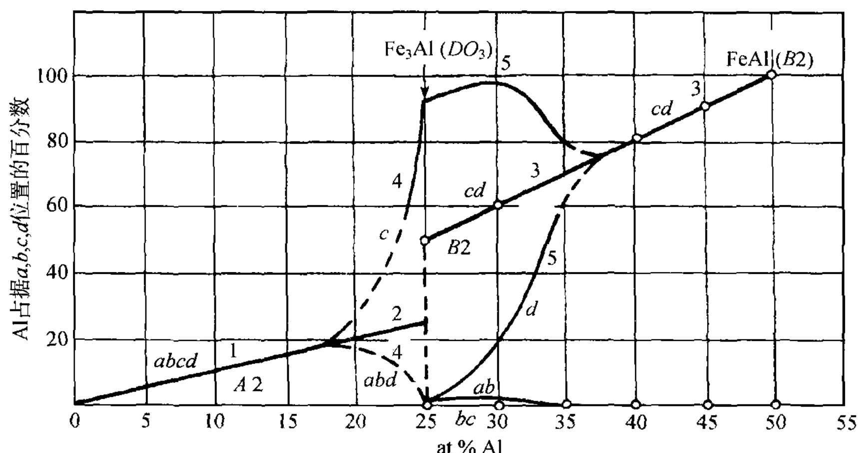


图 8.25 Fe-Al 二元系有序化过程 Al 原子占位

在稀土 R 与过渡金属二元化合物中,形成 1∶13 金属间化合物的只有 $LaCo_{13}$,它属立方 $NaZn_{13}$ 型结构,空间群为 $Fm3c$. 而在 R-Fe 二元系中不存在 $NaZn_{13}$ 型的化合物. 但当第三组元 M,例如 M = Al,Si 等元素部分替代 Fe 的情况下,特别是轻稀土 R,可以形成稳定的具有 $NaZn_{13}$ 型的 $R(Fe,M)_{13}$,金属间化合物[46,47]. 在组分有序化过程可衍生出具有四方晶系和正交晶系结构的化合物.

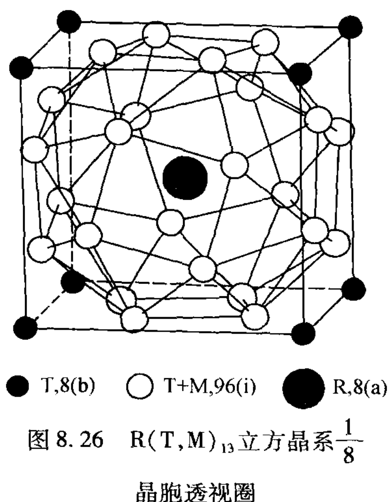


图 8.26 $R(T,M)_{13}$ 立方晶系 $\frac{1}{8}$ 晶胞透视圈

$R(T,M)_{13}$ (T = Co, Fe) 的立方晶系 $NaZn_{13}$ 型结构的 1/8 单胞透视图以及四方晶系和正交晶系结构的透视图分别见图 8.26 和图 8.27. 图 8.28 是它们沿 z 轴投影的示意图.

三元化合物 $R(T,M)_{13}$,当 T,M 无序分布,即 T,M 随机占据图 8.28 中的"3","4","5","6"等效位置时,属立方 $NaZn_{13}$ 型结构,空间群为 $Fm3c$. 每单胞含 8 个化合式单位. 当 T,M 有序分布时,M 完全或择优占据图 8.28 中的"6"等效位置,晶体对称性下降为四方晶系,其理想化学式为 RT_9M_4,空间群为 $I4/mcm$,图 8.28 虚线所示的单胞. 点阵常数 a_t 约为原立方晶胞 a_c 的 $1/\sqrt{2}$,每单胞所含的化合式单位降为 4. 当 M 含量进一步增加和有序化,M 完全或择优占据图 8.28 中的"3"或

“4”的位置,点阵常数 $a \neq b$,晶体转变为正交晶系,其理想化学式为 $RT_7M_4M_2$,空间群为 *Ibam*. 每单胞含 4 个化合式单位. 表 8.12 是$R(T,M)_{13}$组分有序化过程衍生化合物的晶体结构与无序相立方结构的晶体学关系.

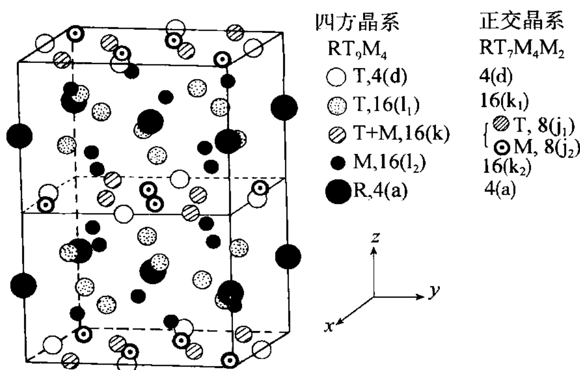


图 8.27　四方晶系和正交晶系 $R(T,M)_{13}$型结构的透视图

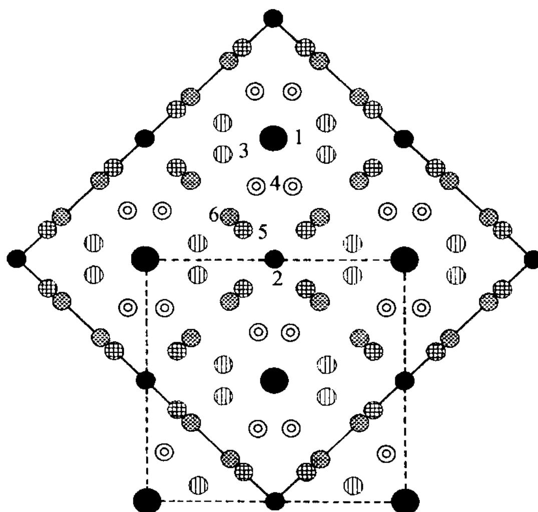


图 8.28　$R(T,M)_{13}$型及其衍生结构沿 z 轴投影的示意图

		Ibam	*I4/mcm*	*Fm3c*
1—*R*	z=1/4;3/4	4(a)	4(a)	8(a)
2—*T*	z=0;1/2	4(d)	4(d)	8(b)
3—*T*+*M*	z=0;1/2	$8(j_1)$	16(k)	96(i)
4—*T*+*M*	z=0;1/2	$8(j_2)$		
5—*T*	z≈0.18;0.32 0.68;0.82	$16(k_1)$	$16(l_1)$	
6—*M*	z≈0.12;0.38 0.62;0.88	$16(k_2)$	$16(l_2)$	

表 8.12　$R(T,M)_{13}$立方相与其衍生结构的晶体学关系

晶系		立方晶系	四方晶系	正交晶系
空间群		*Fm*3*c*	*I*4/*mcm*	*Ibam*
面指数		$(h_ck_cl_c)$	$(h_tk_tl_t)$ $h_t=(h_c+k_c)/2$ $k_t=(h_c-k_c)/2$ $l_t=l_c$	$(h_ok_ol_o)$ $h_o=h_t=(h_c+k_c)/2$ $k_o=k_t=(h_c-k_c)/2$ $l_o=l_t=l_c$
消光规律		$(h_ck_cl_c)$全奇,全偶 $(h_ch_cl_c)$　$l_c=2n$	$(h_tk_tl_t)$　$h_t+k_t+l_t=2n$ (h_t0l_t)　$h_t,l_t=2n$	$(h_ok_ol_o)$　$h_o+k_o+l_o=2n$ (h_o0l_o)　$h_o,l_o=2n$ $(0k_ol_o)$　$k_o,l_o=2n$
每单胞化学式单位		8	4	4
点阵常数		a_c	$a_t=b_t\approx a_c/\sqrt{2}$ $c_t\approx a_c$	$a_c\neq b_o\approx a_c/\sqrt{2}$ $c_o\approx a_c$
单胞体积		$V_c=a_c^3$	$V_t\approx a_c^3/2=V_c/2$	$V_o\approx a_c^3/2=V_c/2$
原子位置	R	8(a)	4(a)	4(a)
	T	8(b)	4(d)	4(d)
	(−T,M)[1)]	96(i)	16(k) $16(l_1)$ $16(l_2)$	$8(j_1),8(j_2)$ $16(k_1)$ $16(k_2)$
衍射线劈裂举例		(200) (220) (222)	(110),(002) (200),(112) (202)	(110),(002) (200),(020),(112) (202),(022)

1) 占据96(i)的T和M原子逐步有序化,而改变其空间群. 下标 *c*,*t* 和 *o* 分别表示立方,四方和正交晶系.

$R(T,M)_{13}$合金经适当温度,长时间退火处理,转变为四方晶系,部分结果见表8.13,原子所占据的等效点系分别为4(a),4(d),16(k),$16(l_1)$和$16(l_2)$,其晶体结构的透视图见8.27,沿 *z* 轴的投影图见图8.28的虚线所示. $R(T,M)_{13}$的结构分析结果表明:在立方晶系结构中,过渡金属T原子占据8(b)和96(i)两种等效点系;$R(T,M)_{13}$的四方和正交晶系的衍生化合物,8(b)位置上的过渡金属T原子,始终不被第三种添加元素M = Al或Si所替代,而Al和Si等只能替代96(i)位置上的过渡元素Co或Fe,随着替代量的增加和组成原子占位的有序化,$R(T,M)_{13}$晶体的点阵对称性下降,空间群为*I*4/*mcm*,Al和Si首先择优占据16(l_2)等效点位置,随后占据16(k)等效点系;在单相区内,随着第三组元Al或Si的含量继续增加,Al或Si原子在16(k)等效点有序占据,使16(k)等效点分解为两组8(j)等效点系,晶体对称性继续下降为正交晶系 $b\approx a$,空间群为*Ibam*. 在$LaFe_{13-x}Al_x$体系经500℃长时间退火处理,$x=6\sim7$的合金转变为正交晶系[53]. 见图8.27透视图和图8.28投影图所示. 对于同一组分的合金,例如$LaCo_{13-x}Si_x$由于替代原子Si的有序化,四方晶系的单胞体积下降,合金的磁学性质随着组分的有序化也发生了相应的变化,居里温度,饱和磁化强度和磁晶各向异性场等都稍略提高.

表 8.13　空间群为 *I4/mcm* 的 $R(T,M)_{13}$ 的晶体结构参数

化合式	点阵常数		4(a)	4(d)	16(k)	16(l_1)	16(l_2)	参考文献
	a/Å	c/Å	(0,0,1/4)	(1/2,0,0)	(x,y,0)	(x,x+1/2,z)	(x,x+1/2,z)	
$LaCo_{8.25}-Si_{4.75}$	7.820	11.586	4La	4Co	13Co+3Si x=0.1993 y=0.0692	16Co x=0.1291 z=0.1801	16Si x=0.3324 z=0.1253	48
$LaCo_{10}Al_3$	8.085	11.624	4La	4Co	16Co x=0.2026 y=0.0595	16Co x=0.1133 z=0.1779	12Al+4Co x=0.3195 z=0.1226	49
$LaFe_9Si_4$	7.932	11.677	4La	4Fe	16Fe x=0.2007 y=0.0647	16Fe x=0.1202 z=0.1790	16Si x=0.3239 z=0.1213	50
$CeCo_{9.2}Si_{3.8}$	7.792	11.483	4Ce	4Co	16Co x=0.1998 y=0.0676	16Co x=0.1277 z=0.1821	15.2Si+0.8Co x=0.3294 z=0.1231	47
$PrCo_9Si_4$	7.789	11.509	4Pr	4Co	16Co x=0.1967 y=0.0722	16Co x=0.1300 z=0.1809	16Si x=0.3254 z=0.1228	51
$NdCo_9Si_4$	7.763	11.464	4Nd	4Co	16Co x=0.2027 y=0.0703	16Co x=0.1286 z=0.1857	16Si x=0.3334 z=0.1203	51 52

物质的磁性能不但与该物质的组分有关,同时还与组成该物质的原子在晶体结构中的占位密切相关. 对于 $LaFe_{13-x}Al_x$ 体系,随着 Al 含量的增加存在三种磁性转变[47,53~55]:x=1.95~4.55 为铁磁态,x=4.55~5.85 为反铁磁态和 x=5.85~7.15 为混磁态. x=6~7 的合金,在500℃长时间退火后,Fe 和 Al 原子的占位有序化,Fe 周围环境发生了变化,其磁性由原来的混磁态转变为铁磁态. 对于 $LaFe_{13-x}Si_x$ 体系[56],其单相范围为 x=1.4~5.0,x=1.4~2.5,Si 与 Fe 无序分布,属立方晶系,表现为铁磁性. x=2.5~3.0,Si 与 Fe 部分占位有序,结构由立方转变为四方对称性,但仍为铁磁态. x=3.0~5.0,Fe 与 Si 占位完全有序,合金转变为顺磁性.

参 考 文 献

[1]　梁敬魁. 相图与相结构(下册). 北京:科学出版社,1993

[2]　Evans R C. 胡玉才等译. An Introduction to Crystal Chemistry(2Ed). 北京:人民教育出版社,1981

[3] 周公度. 无机结构化学. 北京:科学出版社,1982

[4] 陆学善. 相图与相变. 合肥:中国科技大学出版社,1990

[5] 陆学善,解思深,梁敬魁. 物理学报,1982(**31**):1635

[6] Buschow K B J et al.. Acta Cryst. B, 1971(**27**): 227

[7] Stadelmaier H H. Z. Metallkd., 1984, Bd 75(**H3**): **227**

[8] 梁敬魁,陈小龙,刘泉林. 自然科学进展,2001(**11**):1009(中文版);2002(**12**):1(英文版)

[9] Khan Y. Acta Cryst. B, 1973(**29**): 2502

[10] Iandelli A, Palenzona A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Ed. by Gschneidner Jr K A. and Eyring L. North Halland Publ. Company, 1979(2): Chapter 13:1~54

[11] Makarov E S et al.. Kristallografiya, 1956(**1**): 634

[12] Mason J T et al.. Acta Cryst. B, 1970(**26**): 356

[13] Florio J V et al.. Acta Cryst., 1952(**5**): 449

[14] Hu Z et al.. J. Appl. Phys., 1994(**76**): 6147

[15] Li Hong-shuo et al.. Solid state Commun., 1994(**90**): 487

[16] Yelon W B et al.. J. Appl. Phys., 1996(**79**): 1330

[17] Han X F et al.. Phys. Rev. B, 1997(**56**): 8867

[18] Kuijpers F A. Philips Res. Reports, Suppl. 1977: 1~100

[19] Bowman A L et al.. Proceedings of the 10th Rare Earth Research Conference. 1974, p485

[20] Barnes R G et al.. J. Less-Common Metals, 1976(**49**): 483

[21] Halstead T K. J. Solid state Chem., 1974(**11**): 114;Solid State Commun. 1976(**19**): 425

[22] Coey J M D, Sun H J. J. Magn. Magn. Mater., 1990(**87**): L251

[23] Yang Y C et al.. Proceeding of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys. Pittsburgh: Carnegie Mellon University Press, 1990, p191

[24] Kalogirou O et al.. J. Magn. Magn. Mater., 1995(**146**): 335

[25] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1978(**27**):710

[26] Rosenzweig A et al.. Acta Cryst., 1966(**20**): 758

[27] Эмиралиев А и йр.. Кристаллография, 1973(**18**): 1177

[28] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌. 物理学报,1980(**29**):1023

[29] Taylor A. X-ray Metallography. New York: John Willy & Sons, 1961

[30] 陆学善,黄世明,付正民. 物理学报,1966(**22**):659

[31] 陆学善,梁敬魁,张道范. 物理学报,1980(**29**):557

[32] Курнаков Н С и др.. ЖРХО, 1915(**47**): 871, J. Inst. Metals, 1916(**15**):305

[33] Tammann G. Z. Anorg, Chem. , 1919(**107**): 1

[34] Bain E C. Chem and Met, Eng. , 1923(**28**): 21 and 65; Trans ATME, 1923(**68**): 625

[35] Johansson C H, Linde J O. Ann. Physik, 1925(**78**): 439; 1927(**82**): 449

[36] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**):669

[37] Schubert K. Z. Metallkd. , 1955(**46**): 43

[38] Pearson W B. A Handlook of Lattice Spacings and structures of Metals and Alloys. New York: Pergamon, 1958

[39] 张道范,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**):1004

[40] 陆学善,梁敬魁,石庭俊等. 物理学报,1980(**29**):469

[41] Кривоглаз М А, Смирнов А А. Теория Упорядочивающихся Сплавов. Москва: ГИФМЛ, 1958

[42] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1980(**29**): 252

[43] 梁敬魁,王朝果. 化学学报,1982(**40**):985

[44] Liminga R et al. . J. Chem. Phys. , 1975(**61**):4388

[45] Liang J K, Tang D S, Che G C. Advances in Science of China, Chemistry, 1991(**3**): 129

[46] 梁敬魁,饶光辉,唐为华等. 自然科学进展,1996(**6**):518(中文版);1996(**6**):641(英文版)

[47] 梁敬魁,饶光辉,唐为华等. 自然科学进展,1996(**6**):641(中文版);1997(**7**):1(英文版)

[48] Rao G H, Liang J K, Zhang Y M et al. . Phys. Rev. B, 1995(**51**): 60

[49] Guo Y Q, Liang J K, Tang W H et al. . Appl, Phys, Lett. , 1996(**68**): 260

[50] Tang W H, Liang J K, Chen X L et al. . J. Appl, Phys. , 1994(**76**): 4095

[51] Tang W H, Liang J K, Guo Y Q et al. . J. Alloys and Compounds, 1995(**226**): 139

[52] Tang W H, Liang J K, Rao G H et al. . J. Appl. Phys. , 1995(**78**): 1884

[53] 唐为华,梁敬魁,杨晔等. 自然科学进展,1994(**4**):489

[54] Tang W H, Liang J K, Rao G H et al. . J. Alloys and Compounds, 1995(**218**): 127

[55] Tang W H, Liang J K, Zhang Y L et al. . Phys. Rev. B, 1994(**49**): 3864

[56] Tang W H, Liang J K, Rao G. H et al. . Phys. Stat. Sol. (a), 1994(**141**):217

第九章　晶体结构修正和键价理论

§9.1　里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构概述

里特沃尔德(Rietveld)全谱衍射峰形拟合修正晶体结构法，或称里特沃尔德全谱拟合修正结构法，简称里特沃尔德法.

里特沃尔德1967年根据多晶中子衍射数据，用全谱衍射峰形拟合法修正晶体结构[1,2]，它相当有效地克服了粉末衍射法固有的缺点，即由于衍射峰的重叠而引起衍射信息的损失. 由于粉末衍射的样品比合乎结构分析的单晶体容易制备、且实验技术和设备比较简单，因此粉末衍射峰形全谱拟合法修正晶体结构取得了重要的发展.

里特沃尔德全谱拟合修正结构法，就是利用电子计算机程序逐点(通过一定的实验间隔取衍射数据，一个衍射峰可以取若干点衍射强度数据，这样就可以有足够多的衍射强度实验点)比较衍射强度的计算值和观察值，用最小二乘方法调节结构原子参数和图形参数，使计算全谱与观察全谱符合，即全谱的加权剩余差方因子 R_{WP} 为最小.

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum_i w_i \left[Y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} Y_i(\text{calc}) \right]^2}{\sum_i w_i \left[Y_i(\text{obs}) \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

式中 $Y_i(\text{obs})$ 和 $Y_i(\text{calc})$ 分别为在 $2\theta_i$ 位置观察的衍射强度(扣除背底强度 Y_{bi})和计算强度，它们可能是几个布拉格衍射线强度的叠加，c 是比例常数，w_i 为权因子 $w_i = 1/[\sigma^2(Y_i) + \sigma^2(Y_{bi})]$，其中 σ^2 为均方标准偏差，$\sigma^2(Y_{bi})$ 通常取0，所以 $w_i = [1/\sigma^2(Y_i)]$. 当 $Y_i(\text{obs}) > Y_{\lim}$ 时，$w_i = 1/Y_i(\text{obs})$；当 $Y_i(\text{obs}) \leqslant Y_{\lim}$ 时，$w_i = 1/Y_{\lim}$，$Y_{\lim}$ 为最低强度值的四倍.

$$Y_i(\text{calc}) = S \sum_{H} L_H |F_H|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_H)(PO)_H A^*(\theta) + Y_{bi} \qquad (9.1)$$

式中 S 是标度因子或称比例因子(scale factor)，H代表面指数为(hkl)的布拉格衍射，L_H 为面指数H衍射的洛伦兹因数，偏振因数和多重性因数三者的乘积，ϕ 为衍射峰形函数，$(PO)_H$ 为择优取向函数，$A^*(\theta)$ 为试样吸收系数的倒数. F_H 为H面指数布拉格衍射的结构因数(包括温度因数在内). 由于所修正的参数不都是线性关系，为了使最小二乘方法能够收敛，初始输入的结构原子参数必须基本正确. 因此，里特沃尔德方法只用于修正结构参数，它不能用于测定未知结构的粉末试样的晶体结构.

里特沃尔德方法用最小二乘方法修正的参数有两类：第一类是通常的结构参

数，包括在不对称单胞内全部原子的位置 x_i, y_i, z_i，标度因子 S，全部原子的各向同性或各向异性的温度因子 B_i. 第二类是图形参数，它包括峰形函数和半高宽随衍射角变化函数的参数，仪器的零点 Z_0，晶体的点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 以及峰形的不对称参数、择优取向参数、背底参数等.

§9.2　里特沃尔德法发展概况

从 1967 年里特沃尔德根据中子衍射图谱，提出衍射峰形全谱拟合法修正晶体结构以来，由于中子衍射峰形简单，且基本符合高斯分布，在 20 世纪 70 年代初，里特沃尔德衍射峰形全谱拟合法在中子粉末衍射修正晶体结构方面得到了广泛的应用，并获得成功. 其中比较突出的例子是成功地修正了单胞体积为 2178Å^3，空间群为 *Amma* 的正 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 晶体的 41 个结构参数和图形参数[3]，以及均属于 $P2_1$ 空间群的 Ca_3UO_6 和 Sr_3UO_6 晶体的 29 个参数[4]. 1977 年 Cheetham 等[5]对中子粉末衍射全谱拟合法进行了综述，总结了 152 篇论文和 170 个化合物中子粉末衍射全谱拟合修正结构的实例（部分见表 9.1）. 这些化合物涉及到卤化物、复合卤化物、氧卤化物、氧化物、复合氧化物、硫化物、金属合金，以及金属氢化物等方面.

表 9.1　20 世纪 70 年代中期部分中子衍射全谱拟合修正的晶体结构[5]

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
CuF_2	3	$P2_1/c$	68.7	6	Fischer P et al.. JPCS, 1974(**35**): 1683
FeF_3	1	$R\bar{3}c$	103.8	5	Jacobson A J et al.. JP, 1974(**7C**): 783
YF_3	7	*Pnma*	191.4	8	Cheetham A K et al.. ACS, 1974(**28A**): 55
BiF_3	7	*Pnma*	222.9	9	Cheetham A K et al.. ACS, 1974(**28A**): 55
LaF_3	5	$P\bar{3}c1$	328.6	6	Cheetham A K et al.. AC, 1976(**32B**): 94
CeF_3	5	$P\bar{3}c1$	320.9	13	Cheetham A K et al.. AC, 1976(**32B**): 94
TlF	7	*Pm2a*	173.6	–	Alcock N W et al.. JCSD, 1974: 1907
UCl_3	2	$P6_3/m$	207.3	8	Taylor J C et al.. AC, 1974(**30B**): 2803
UBr_3	2	$P6_3/m$	242.6	10	Levy J H et al.. JLCM, 1975(**39**): 265
UI_3	4	*Ccmm*	605.8	15	Levy J H et al.. AC, 1975(**31B**): 880
UCl_4	2	$I4_1/amd$	508.5	12	Taylor J C et al.. AC, 1973(**29B**): 1942
UBr_4	9	*C2/m*	667.0	15	Taylor J C et al.. AC, 1974(**30B**): 2664
MoF_6(193K)	12	*Pnma*	415.6	11	Levy J H et al.. AC, 1975(**31B**): 398
WF_6(193K)	12	*Pnma*	422.0	8	Levy J H et al.. JSSC, 1975(**15**): 360
UF_6(193K)	12	*Pnma*	454.2	8	Taylor J C et al.. JSSC, 1975(**14**): 378
MoF_6(290K)	1	*Im3m*	240.8	10	Levy J C et al.. AC, 1975(**31B**): 1065
WF_6(290K)	1	*Im3m*	250.0	13	Levy J C et al.. JLCM, 1976(**45**): 155
UF_6(290K)	12	*Pnma*	461.9	13	Taylor J C et al.. AC, 1973(**29B**): 7
β-WCl_6	7	$P\bar{3}m1$	546.3	12	Taylor J C et al.. AC, 1974(**30B**): 1216
UCl_6	7	$P\bar{3}m1$	625.0	16	Taylor J C et al.. AC, 1974(**30B**): 1481
Cs_2CrCl_4	2	*I4/mmm*	447.5	11	Hutchings M T et al.. JSSC, 1975(**15**): 313

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
K_2MnF_4	2	$I4/mmm$	230.4	–	Loopstra B O et al.. PL,1968(**26A**): 526
Li_2MnCl_4	3	$Fd3m$	1159	6	Van Loon C J J et al.. AC,1975(**31B**): 2549
$Na_2Mn_3Cl_8$	4	$R\bar{3}m$	943.2	12	Van Loon C J J et al.. AC, 1975(**31B**): 770
Na_6MnCl_8	1	$Fm3m$	1415	8	Van Loon C J J et al.. AC,1975(**31B**): 770
$CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$	15	$Pcca$	715.6	–	Bongaarts A L M et al.. PR,1972(**6B**): 2669
K_2NiF_6	1	$Fm3m$	533.2	16	Taylor J C et al.. JINC,1974(**36**): 1561
Rb_2CuCl_4	4	$Cmca$	803.5	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**): 345
Rb_2CuCl_3Br	4	$Cmca$	828.7	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**):345
$Rb_2CuCl_2Br_2$	4	$Cmca$	854.5	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**): 345
$CrOCl$	3	$Pmmn$	94.6	–	Christensen A N et al.. ACS,1974(**28A**): 1171
$UOCl_2$	24	$Pbam$	1086	14	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 175
UO_2Cl_2	9	$Pnma$	419.8	–	Taylor J C et al.. AC,1973(**29B**): 1073
$UO_2Cl_2 \cdot H_2O$	18	$P2_1/m$	275.6	12	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 169
$UO_2Cl_2 \cdot D_2O$	18	$P2_1/m$	276.2	12	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 169
$D_2O \cdot 11Al_2O_3$	13	$P6_3/mmc$	614.3	15	England W A et al.. CC, 1976: 895
$FeOOH$	7	$P2_1nm$	65.5	–	Pernet M et al.. SSC,1975(**17**): 1505
Y_2O_3	4	$Ia3$	1192	6	Bonnet M et al.. AC,1975(**31A**): 264
NbO_2	18	$I4_1/a$	1122	11	Cheetham A K et al.. AC,1976(**32B**): 1579
TeO_2(1bar)	4	$P4_12_12_1$	175.5	–	Worlton T G et al.. PR,1975(**12B**):1899
TeO_2(19.8bar)	9	$P2_12_12_1$	168.4	–	Worlton T G et al.. PR,1975(**12B**): 1899
Pr_7O_{12}	9	$R\bar{3}$	293.0	13	Von Dreele R B et al.. AC,1975(**31B**): 971
Nd_2O_3	2	$P\bar{3}m1$	–	7	Bourcherle J X et al.. AC,1975(**31B**): 2745
WO_3	24	$P2_1/n$	422.9	–	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 1420
Bi_2O_3	15	$P2_1/c$	330.2	–	Infante-Barros C E. Ph. D Thesis. Univ. Oxford 1975
α-U_3O_8	3	$P\bar{6}2m$	166.5	–	Loopstra B O et al.. JAC,1970(**3**): 94
β-U_3O_8	10	$Cmcm$	671.8	–	Loopstra B O et al.. AC,1970(**26B**): 656
$D_2U_3O_{10}$	21	$P\bar{1}$	212.3	16	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 151
$TiNb_2O_7$	28	$A2/m$	796.4	9	Von Dreele R B et al.. PRSL,1974(**338A**): 311
正-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	41	$Amma$	2178	11	Von Dreele R B et al,PRSL,1974(**338A**): 311
$BaTiO_3$	3	$R3m$	64.0	–	Hewat A W. Ferroelectrics,1974(**6**): 215
$DyCrO_3$	7	$Pbnm$	220.2	–	Van Laar B et al.. JP,1971(**32**): 301
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.84}$	2	$P6_3/mmc$	246.9	11	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**): 1003
$Ba_{0.1}Sr_{0.9}MnO_{2.96}$	2	$P6_3/mmc$	235.3	11	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**): 1003
$La_{1-x}Ba_x Mn_{1-y}Ti_yO_3$	7	$Pnma$	244.7	–	Elemans J B A A et al.. JSSC,1971(**3**): 590
α-$NaFeO_2$	1	$R\bar{3}m$	127.5	–	Tomkowicz Z et al,PSS,1974(**23**a): 683
$BaFeO_{2.79}$	5	$P6_3/mmc$	390.0	13	Jacobson A J. AC,1976(**32B**): 1087
$BiFeO_3$	6	$R3c$	123.4	8	Jacobson A J et al.. JP,1975(**8C**): 844
$Sr_2Fe_2O_5$	9	$Icmm$	488.8	9	Greaves C et al.. AC,1975(**31B**): 641
$GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$	18	$I4/m$	947.6	10	Anderson J S et al.,PRSL,1975(**346A**): 139
$NaNbO_3$	15	$Pbma$	475.6	–	Hewat A W. Ferroelectrics,1974(**7**): 83
$KNbO_3$(543K)	3	$P4mm$	64.9	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**): 2559

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å³	R_p/%	参考文献*
$KNbO_3$(295K)	5	*Amm2*	129.3	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**): 2559
$KNbO_3$(230K)	4	*R3m*	64.8	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**): 2559
$Na_{1-x}K_xNbO_3$	9	*Pm*	239.4	–	Ahtee M et al.. AC,1975(**31A**): 846
$Ba_4Sb_3LiO_{12}$	1	*Im3m*	554.8	6	Jacobson A J et al.. AC,1974(**30B**): 1705
$Ba_3Ta_2ZnO_9$	4	$P\bar{3}m1$	205.5	8	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**): 1083
$Ba_4Ta_3LiO_{12}$	6	$P6_3/mmc$	554.7	11	Collins B M et al. ,JSSC,1974(**10**): 29
$Ba_5W_3Li_2O_{15}$	9	$P6_3/mmc$	680.6	9	Jacobson A J et al.. AC,1974(**30B**): 816
$BaPbO_3$	3	*Imma*	308.4	11	Thornton G et al.. MRB,1976(**11**): 837
$BaBiO_3$	7	*I2/m*	328.8	6	Cox D E et al.. SSC,1976(**19**): 969
$CaUO_4$	2	$R\bar{3}m$	228.7	5	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
$SrUO_4$	8	*Pbcm*	356.0	11	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
$BaUO_4$	8	*Pbcm*	385.8	13	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
Ca_2UO_5	21	$P2_1/c$	466.6	13	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
Sr_2UO_5	21	$P2_1/c$	517.1	10	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
Ca_3UO_6	29	$P2_1$	283.1	11	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
Sr_3UO_6	29	$P2_1$	315.0	12	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 787
$Ca_3Cr_2(GeO_4)_3$	3	*Ia3d*	1842	–	Prandl W. SSC,1972(**11**): 645
$Al_2Mn_3(SiO_4)_3$	3	*Ia3d*	1569	–	Prandl W. PSS,1973(**55b**): K159
$Al_2Mn_3(GeO_4)_3$	3	*Ia3d*	1683	–	Prandl W. PSS,1973(**55b**): K159
$Ca_3Fe_2(GeO_4)_3$	3	*Ia3d*	1872	–	Prandl W. SSC,1972(**10**): 529
$Tb_3Fe_5O_{12}$	3	*Ia3d*	1923	8	Fuess H et al.. SSC,1976(**18**): 557
VAs	2	*Pnam*	123.8	–	Selte K el al.. ACS,1972(**26**): 4057
Cr_2S_3	2	$R\bar{3}$	509.0	–	Popma T J A et al.. JPCS,1971(**32**): 581
CrAs	4	*Pnma*	121.5	–	Selte K et al.. ACS,1971(**25**): 1703
$CrSb_2$	2	*Pnnm*	135.5	–	Holseth H et al.. ACS,1970(**24**): 3309
MnBi	3	$P222_1$	193.8	–	Andersen A F et al.. ACS,1972(**26**): 175
$MnBi_{0.9}Sb_{0.1}$	3	$P222_1$	184.1	–	Andersen A F et al.. ACS,1972(**26**): 175
Fe_3Se_4	6	*I2/m*	246.1	–	Andersen A F et al.. ACS,1970(**24**): 2435
FeAs	4	*Pnma*	110.4	–	Selte K et al.. ACS,1972(**26**): 3101
CoAs	4	*Pnma*	108.3	–	Selte K et al.. ACS,1971(**25**): 3277
$Ni_{1.67}Te_2$	1	$P\bar{6}2m$	72.3	6	Coffiu P et al.. JP,1974(**7C**): 2781
$NiTe_2$	1	$P\bar{6}2m$	67.7	6	Coffiu P et al.. JP,1974(**7C**): 2781
$LiVS_2$	1	$P\bar{3}m1$	58.2	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 590
$LiCrS_2$	1	$P\bar{3}m1$	62.7	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 590
$NaCrS_2$	1	$R\bar{3}m$	213.3	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**): 574
$KCrS_2$	1	$R\bar{3}m$	235.9	–	Van Laar B et al.. JSSC. 1973(**6**): 384
$CuCrS_2$	3	*R3m*	196.3	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**): 574
$AgCrS_2$	3	*R3m*	217.0	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**): 574
$NaCrSe_2$	1	$R\bar{3}m$	246.1	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**): 574
$AgCrSe_2$	3	*R3m*	248.9	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**): 574
$Mn_{0.25}NbS_2$	4	$P6_3/mmc$	472.2	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 154
$Mn_{0.25}TaS_2$	4	$P6_3/mmc$	480.0	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 154

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
$Fe_{0.33}TaS_2$	5	$P6_3/mmc$	349.0	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 154
Tm_2Fe_{17}	5	$P6_3/mmc$	509.1	–	Elemans J B A A et al.. PSS,1974(**24a**): K125
$ThFe_{5-5x}Ni_{5x}$	1	$P\bar{3}m1$	91.3	8	Elemans J B A A et al.. PSS,1975(**29a**): 595
LaD_{2+x}	5	$I4_1md$	359.7	9	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
CeD_{2+x}	5	$I4_1md$	338.8	8	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
PrD_{2+x}	5	$I4_1md$	334.4	14	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
$LaCo_5D_{3.35}$	2	*Cmmm*	198.6	8	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$PrCo_5D_{3.6}$	2	*Cmmm*	193.4	6	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$PrCo_5D_{2.9}$	5	*Im2m*	376.2	7	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$NdCo_5D_{2.8}$	5	*Im2m*	373.4	12	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$CeCo_5D_{2.55}$	3	*Ccmm*	363.0	9	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$(NH_4)H_2PO_4$	3	$I\bar{4}2d$	423.2	–	Hewat A W. Nature,1973(**246**): 90
KCN (22kbar,347K)	1	*Pm3m*	55.2	–	Decker D L et al.. PR,1974(**10B**): 3584
KCN (25kbar,296K)	4	*Cm*	107.6	–	Decker D L et al.. PR,1974(**10B**): 3584
$Ca(ND_3)_6$	6	*Im3m*	732.4	11	Von Dreele R B et al.. JPC,1975(**79**): 2992
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14D_2O$	7	*Fm3m*	1046	7	Buser H J et al.. ZPC,1974(**92**): 354
$D_3Co(CN)_6$	4	$P\bar{3}m1$	204.5	10	Güdel H U et al.. JCP. 1972(**56**): 674
$KH(IO_3)_2$	6	$P2_1/c$	1247	7	Kemper G et al.. CJC,1972(**50**): 1134
$Ni(IO_3)_2 \cdot 2D_2O$	21	*Pbca*	736.0	7	Elemans J B A A et al.. Physica,1972(**57**): 215
TaON	9	$P2_1/c$	127.2	13	Armytage D et al.. AC,1974(**30B**): 809
C_2D_2	4	*Acam*	206.0	8	Koski H K. AC,1975(**31B**): 933
$(C_2H_4)_n$	6	*Pnma*	88.0	–	Avitabile Q et al.. JPS,1975(**13**): 351
NaO_2(293K)	1	*Fm3m*	167.5	10	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
NaO_2(4.2K)	2	*Pnnm*	80.5	14	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
SF_6	1	*Im3m*	206.9	8	Taylor J C et al.. JSSC,1976(**18**): 241
CrOOH	7	*Pnnm*	62.5	5	Christensen A N et al.. JSSC,1976(**19**): 299
CrOOD	7	*Pnnm*	62.5	6	Christensen A N et al.. JSSC,1976(**19**): 299
CoMnSi	6	*Pnma*	147.2	–	Binczycka H et al.. PSS,1976(**35a**): K69
$SrZrO_3$	6	*Pbnm*	275.8	13	Ahtee A et al.. AC,1976(**32B**): 3243
γ-NbN	5	*P4/m*	656.6	9	Christensen A N et al.. ACS,1976(**30A**): 219
$Cs_2LiCr(CN)_6$	7	*P4/mnc*	622.5	–	Chowdhury M R. AC,1976(**32B**): 2728
CsO_2	1	*I4/mmm*	147.3	13	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
γ-UO_3(373K)	7	$I4_1/amd$	951.4	6	Loopstra B O et al.. JSSC,1977(**20**): 9
γ-UO_3(293K)	10	*Fddd*	1893	10	Loopstra B O et al.. JSSC,1977(**20**): 9

* AC-Acta Cryst.; ACS-Acta Chem. Scand.; CC-Chem. Commun.; CJC-Canad. J. Chem.; HPA-Helv. Phys. Acta; JAC-J. Appl. Cryst.; JCP-J. Chem. Phys.; JCSD-J. Chem. Soc. Dalton; JINC-J. Inorg. Nucl. Chem; JLCM-J. Less-Common Metals; JP-J. Phys.; JPC-J. Phys. Chem.; JPCS-J. Phys. Chem. Solid; JPS-J. Polym. Sci. (Lett); JSSC-J. Solid State Chem.; MRB-Mater. Res. Bull.; PL-Phys. Lett.; PR-Phys. Rev.; PRSL-Proc. Roy. Soc. Londan; PSS-Phys. Status Solidi; SSC-Solid State Commun.; ZPC-Z. Phys. Chem. (Neue Folge)

1977 年以后里特沃尔德全谱拟合修正晶体结构的方法开始用于 X 射线粉末衍射,其中包括同步 X 射线辐射源的应用[6~9],得到很大的发展. 根据里特沃尔德不完全的统计,至 1990 年用里特沃尔德全谱拟合修正了近 2000 个晶体结构[10]. 1979 年 Young[11] 归纳了里特沃尔德方法应用于 X 射线衍射的状况,对属于 15 种空间群近 30 种不同的材料,包括无机化合物、有机物、矿物、人齿釉等都成功地用这种方法进行了修正,剩余方差因子(residual variance factor) R_p值为 12% ~28%,平均为 20%,而中子衍射数据 R_p为 5% ~17%,平均为 10%. 随后 20 世纪 80 年代一些作者对里特沃尔德法进行了较为全面地评述和进一步的研究[12~18].

20 世纪 90 年代初期国际晶体学联合会粉末衍射委员会,鉴于里特沃尔德全谱拟合法在根据粉末衍射数据修正晶体结构方面的广泛应用,为有效地使用里特沃尔德全谱拟合法提高修正晶体结构的准确度. 以美国国家标准局(NBS,现为 NIST)的 $PbSO_4$(批号为 93240)和日本大阪 Cement Compang Ltd 高纯平均晶粒度为 620Å 的单斜 ZrO_2(Lot No UP6856)作为标准样品,进行检测. $PbSO_4$ 属正交晶系,空间群为 $Pbnm$,点阵常数 $a = 6.96$Å,$b = 8.48$Å,$c = 5.40$Å. 不对称单位含 6 个原子,待测原子位置参数为 11. 单斜 ZrO_2 的空间群为 $P2_1/c$,点阵常数 $a = 5.15$Å,$b = 5.21$Å,$c = 5.32$Å,$\beta = 99.22°$. 不对称单位含 3 个原子,9 个原子位置参数.

$PbSO_4$ 的粉末衍射数据用 Philips PW1050 竖式准聚焦布拉格-布伦塔诺型测角仪收集,Cu$K\alpha$ 辐射. $PbSO_4$ 试样从背面压进 10mm × 20mm 矩形样品架. 入射和衍射线的 Soller 狭缝接收角约为 5°,发散、散射和接收光栏分别为 1°、1°和 0.2mm,石墨弯晶单色器. PW1710 衍射仪控制系统,在 21℃,2θ 从 10°到 160°阶梯扫描,步长 0.025°,每步停留 10s,最大计数为 15700,衍射线最小的半高宽(FWHM)约为 0.09°(第 3 条衍射线). 中子衍射数据用法国 Grenoble Institute Laue-Langevin 多探头 DIA 设备收集,波长为 1.909Å,$PbSO_4$ 试样装在直径为 16mm,长为 50mm 钒管中,在 22℃,2θ 从 10°到 156°,每步间隔为 0.05°,最大累计为 22000 计数,中子衍射图谱的最小半高宽为 0.37°(2θ 为 110°).

国际晶体学联合会粉末衍射委员会将上述方法收集的 $PbSO_4$ X 射线和中子衍射数据,以及单斜 ZrO_2 试样分别送 18 个国家 48 个研究组或个人,进行里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构,其目的如下:

(1) 抽样评估目前普遍采用的里特沃尔德法修正程序;

(2) 试验里特沃尔德法修正结构不同策略的效果和极限;

(3) 通过与单晶结构分析结果的比较,评价里特沃尔德法修正结果模型参数的准确性和精确度;

(4) 对于单斜 ZrO_2 试样还将比较不同的实验设备、测试方法和收集数据的方式.

Hill 等分别在 1992 年[19]和 1994 年[20]对各实验室的结果,进行分析和评估,

提出如下建议:

(1) 里特沃尔德法修正结构的软件很多,其中大部分都明显地不同于原始的编码,建议使用者要详尽地了解各软件编码的准则,以便正确使用. 修正策略细节,例如衍射线峰宽、峰形、背底、计算范围的选择等使用不同的参数,对分析结果会有重要影响. 修正的参数数目不能多于实验数据所可能修正的参数数目. 此外,也不应该在收敛之前,结束修正工作. 不适当的修正策略,所推导的晶体结构参数可相差30%.

(2) 应用通常X射线、同步辐射X射线、固定波长和时间飞行中子等四种衍射设备,应用石墨单色器和正比、闪烁或多探头的探测系统都可以收集到高质量的衍射数据. 数据收集的条件,包括全谱收集的步数、步宽、每步停留时间、衍射强度(特别是高角度)、面间距 d 值范围和布拉格衍射数目等,都明显地影响里特沃尔德法修正的结果,应给予重视. 一般而言,最佳的时间效率的数据收集条件是:最强一步的累计计数为10,000~20,000之间,阶梯扫描步宽为半高宽的0.2~0.3宽度. 面间距 d 值的收集范围尽可能大,其目的在增加实验观察数目/测定参数比.

单波长入射线的衍射峰最狭,角分辨率最高. 固定波长中子衍射线最宽,分辨率最低,其峰宽通常比X射线衍射大三倍. 仪器的布局和调整可明显影响数据收集的质量,例如,在光路上应用小接收角的Soller光栏可降低衍射峰的不对称性.

不同设备收集粉末衍射数据的峰值/背底比有很大的差别,通常用的准聚焦布拉格-布伦塔诺型衍射仪,峰值/背底比为21~117,但透射式X射线衍射峰值/背底比一般为4~37,固定波长的中子衍射峰值/背底比为4~13,峰值/背底比最佳的是用单色入射同步辐射收集的数据可高达274. 设备的调整可显著改善峰值/背底比. 例如对于X射线设备,改善接收光栏的开孔角,以及脉冲高度分析器等均可改善峰值/背底比.

(3)影响 $PbSO_4$ 和单斜 ZrO_2 晶体结构参数修正准确度有以下主要因素:

(i) 应用不合适的峰形函数. 衍射峰形(特别是X射线衍射)具有赝-沃伊格特或皮尔森Ⅶ函数性质,高斯峰形函数是不合适的. 在部分中子衍射图谱中应用高斯峰形函数也将导致图形拟合结果较差(即 R_P 或 R_{WP} 较大). 衍射峰与背底之间不正确的划分,将导致原子热振动参数不正确. 居间的洛伦兹峰形函数也难以拟合全谱的峰形.

(ii)在衍射峰重心位置的两边应用过宽的衍射角范围,在衍射峰周围过宽的阶梯扫描窗口将引起严重的衍射峰钝化,导致衍射峰与背底间强度的不正确划分,使得测定的原子热振动参数不正确.

(iii)应用不合适的背底模型.

(iv)在修正结构时,过多地删去高角度的衍射数据. 如果修正结构用的数据

只收集面间距 d 值大于 1Å 的衍射线，这个限制必然只包括约 140 条衍射线，因而实验观察数目/待测参数比(取决修正参数的数目)约为 3 到 6 之间，这严重影响晶体结构参数(特别是原子热振动参数)修正的精确度和准确度(除非常好的分辨图谱外). 一般而言，比较合理的数据收集的 d 值范围，观察实验数目/待修正结构参数之比必须大于 10 : 1.

(v)衍射设备的分辨率不高或/和对于最强的衍射线峰值/背底比小于 50，导致重叠峰之间和弱衍射峰与背底之间难以识别.

(vi)在衍射图谱中最强一步的衍射强度小于 2000 计数. 使得弱衍射峰与背底之间的识别发生困难.

(vii)在最小二乘方法修正过程中不合适的收敛标准. 如果在最后一轮待测参数的标准偏差为 30% 时，终止修正，可能所得的晶体结构参数不正确. 在这种情况下，必须改变某些参数值，再继续修正. 如果最终的标准偏差为 10% 或更小，则可确认已经达到收敛.

(4)各个实验室对于 $PbSO_4$ 衍射数据和用不同设备收集的单斜 ZrO_2 衍射数据，里特沃尔德法全谱拟合修正结果表明，与单晶结构分析的结果基本一致. 中子衍射法对原子位置参数修正的结果，特别是对于轻原子氧，优于 X 射线衍射的结果. 各个实验室和不同方法测得结果的差别大于各自实验室同一方法所得结果的标准偏差. 例如，以单斜 ZrO_2 为例，里特沃尔德法修正的原子位置参数、原子热振动参数(温度因数)和点阵常数各实验室间的平均误差比各自实验室的标准偏差分别约大 2 倍、5 倍和 16 倍.

1995 年由 Young 主编了 *The Rietveld Method* 一书[21]，内容包括：里特沃尔德方法综述性介绍，里特沃尔德方法回顾，里特沃尔德全谱拟合修正的数学概貌，实验数据收集策略，里特沃尔德分析的背底模型，X 射线粉末衍射分析图形拟合，里特沃尔德方法中晶体不完整性宽化和峰形，X 射线粉末衍射图谱的布拉格衍射峰形，里特沃尔德法修正结构的限制与约束，时间 - 飞行脉冲中子衍射数据的里特沃尔德法修正，X 射线与中子衍射相结合里特沃尔德法修正，里特沃尔德法RIETAN和PREMOS分析程序介绍及其应用，位置约束与非约束粉末衍射图谱分解方法、应用粉末衍射数据从头算方法测定晶体结构等. 里特沃尔德法在粉末衍射工作中得到了广泛的应用，目前它除了用于修正晶体结构外，还用于物相的定量分析、晶体点阵常数的精确测量、晶粒度的测定等.

1999 年国际晶体学联合会粉末衍射委员会制定了里特沃尔德法全谱拟合修正晶体结构的通用指南概要[22].

从目前来看，普通 X 射线发生器的粉末衍射所得的结果，其准确度不如中子衍射，主要的原因是反映 X 射线衍射的峰形函数十分复杂，目前所使用的峰形函数尚不够满意，尚未找到一个普遍适用的表达式. 尽管如此，里特沃尔德法已发展

成为X射线修正晶体结构的重要方法. 这不仅是因为在无法获得单晶的情况下，晶体的结构分析只能靠粉末衍射方法，而且在粉末衍射法中，吸收、消光及其他系统的效应不存在或成为各向同性，而易于校正和测定. 另外，粉末衍射法对于固溶体中溶质的占位、原子参数的确定都是有力的手段.

§9.3 粉末衍射线峰形函数

粉末衍射的图形取决于一系列因素，其中包括试样本身的特性，如试样的晶体结构、完整性、畸变度、晶粒度、应变、缺陷、择优取向等，以及实验条件，如所用的不同实验方法，单色器性能，仪器准直系统的几何特性等. 在这些因素的参与作用下就产生了特定的粉末衍射峰形. 其衍射峰形随 2θ 变化，还可能是 (hkl) 的函数. 正确描述衍射峰形是里特沃尔德法修正结构是否能够获得满意结果的关键.

为了使峰形函数适用于全谱，除了使用正确的峰形函数表达式外，还必须考虑衍射线的半高宽 H 和峰形不对称性 A 随衍射角 θ 的变化. 表9.2列出常用的几种描述衍射线峰形的表达式[23].

对于X射线衍射和固定波长的中子衍射，最广泛应用的是赝-沃伊格特(pseudo-Voigt，"pV")函数，它是高斯函数和洛伦兹函数按 $(1-\eta)/\eta$ 比例简单的线性组合，η 是赝-沃伊格特混合参数. 赝-沃伊格特函数可以十分满意地描述X射线衍射的对称部分，附加不对称函数可以比较准确地描述主要由于轴向发散所产生的衍射峰形不对称性. 对于主要是仪器宽化的X射线衍射线峰形，η 从低角度主要是高斯函数组分到高角度主要是洛伦兹函数组分线性变化. 赝-沃伊格特函数的优点在于，它在物理上比较直观地模拟整个角度范围衍射线的峰形. 皮尔森Ⅶ(Pearson Ⅶ)函数虽然没有物理基础，但在峰形拟合修正晶体结构时，同样可以得到满意的结果.

实际应用的峰形函数可以选择单一衍射峰作为标准峰. 根据一些特征数值进行拟合，计算的衍射曲线分为对称和非对称两部分，标准峰自动反映试样和仪器两部分的贡献，并用于描述衍射图谱中全部其他衍射峰(包括半高宽以及对称和不对称部分随 2θ 的变化).

不管选用何种形式的峰形函数，衍射背底的确定对于里特沃尔德法修正晶体结构都是十分重要的. 根据经验，当衍射强度下降到峰值的0.1%～1.0%以下时，就可以认为已降到衍射背底的水平. 衍射峰的角范围选择取决于衍射峰形函数，洛伦兹(Lorentzian)函数的衍射峰范围远宽于高斯(Gaussian)函数的衍射峰. 图9.1是不同衍射峰范围计算的洛伦兹衍射峰，随着衍射峰范围的减小，峰尾切断效应愈明显. 表9.3是纯洛伦兹函数和纯高斯函数，在不同角范围(用半高宽表示)积分强度(总面积)的差别[22]. 如果衍射峰的角范围选择得太小，则衍射强度偏

表 9.2　里特沃尔德法常用的几种峰形函数表达式[23]

函数		名称
(a) $\frac{C_0^{1/2}}{H\pi^{1/2}}\exp(-C_0(2\theta_i-2\theta_0)^2/H^2)$	$C_0=4\ln 2$	高斯('G')
(b) $\frac{C_1^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_1\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-1}$	$C_1=4$	洛伦兹('L')
(c) $\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_2\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-2}$	$C_2=4(2^{1/2}-1)$	改进的洛伦兹 1 型
(d) $\frac{C_3^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_3\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-3/2}$	$C_3=4(2^{2/3}-1)$	改进的洛伦兹 2 型
(e) $\eta L+(1-\eta)G,\quad \eta=NA+NB\cdot(2\theta)$ NA, NB 为可修正的变量.		赝-沃伊格特 ('pV')
(f) $\frac{C_4}{H}\left[1+4(2^{1/m}-1)\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-m}$ $C_4=\frac{2\Gamma m(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\Gamma(m-0.5)\pi^{1/2}}$ $m=NA+NB/2\theta+NC/(2\theta)^2$, NA, NB, NC 为可修正的变量		皮尔森 Ⅶ
(g) Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Mod-TCH pV $=\eta L+(1-\eta)G$, $\eta=1.36603q-0.47719q^2+0.1116q^3$ $q=H_L/H$ $H=(H_G^5+AH_G^4H_L+BH_G^3H_L^2+CH_G^2H_L^3+DH_GH_L^4+H_L^5)^{0.2}$ $A=2.69269,\ B=2.42843,\ C=4.47163,\ D=0.07842$ $H_G=(U\tan^2\theta+V\tan\theta+W+Z/\cos^2\theta)^{1/2}$,或 $(U\tan^2\theta+V\tan\theta+W+Z\cot^2\theta)^{\frac{1}{2}}$ $H_L=X\tan\theta+Y/\cos\theta$,或 $X\tan\theta+Y/\cos\theta+Z$ U,V,W,X,Y,Z 为可修正的变量 $A=1\pm p(2\theta_i-2\theta_0)^2\cot\theta_0$, p 为不对称参数		改进的 TCH 赝-沃伊格特(Mod-TCH pV)

低. 从表 9.3 可见,对于洛伦兹函数衍射峰范围取 30 半高宽时,积分强度为 99%;而对于高斯函数,衍射峰范围只要取 2.2 半高宽,其积分面积即已超过 99%.

对于同步辐射 X 射线源,一般说来,衍射峰形函数的对称部分应用赝-沃伊格特函数计算,可以获得满意的结果. 对于应用晶体单色器收集的高分辨衍射数据,衍射峰形的仪器部分贡献将是很小,其衍射峰形主要取决于样品效应,即趋于高洛伦兹函数成分. 对于这样的实验数据,衍射峰的角范围至少取 40 半高宽. 由于衍射线的本征峰宽很窄,在低角度部分不对称宽化将可能十分显著,通常必须加以校正.

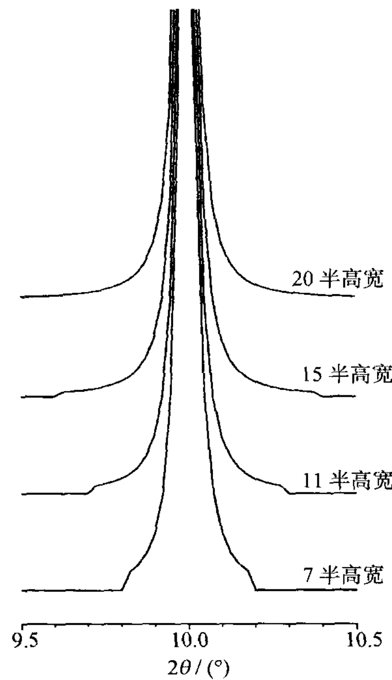


图 9.1　用不同衍射峰范围计算的洛伦兹衍射峰

随着衍射峰范围的减小,峰尾切断效应愈明显

表 9.3　纯洛伦兹和高斯峰形函数的衍射峰范围对积分强度的影响

纯洛伦兹函数峰形的衍射峰范围			纯高斯函数峰形的衍射峰范围		
峰高/%	半高宽数	总面积/%	峰高/%	半高宽数	总面积/%
0.990	5	93.67	10.57	1.8	96.60
0.249	10	96.84	6.17	2.0	98.17
0.111	15	97.90	3.40	2.2	99.07
0.062	20	98.43	1.82	2.4	99.53
0.040	25	98.75	0.90	2.6	99.79
0.028	30	98.96	0.43	2.8	99.90
0.020	35	99.11	0.19	3.0	99.96
0.015	40	99.22	0.079	3.2	99.98

对于时间飞行中子衍射,用于里特沃尔德法修正结构的峰形函数比 X 射线或固定波长中子衍射的峰形函数复杂,因为中子脉冲结构包含附加的不对称的宽化效应. 单个衍射的峰形函数 ϕ 的经验表达式为:

$$\phi(\Delta P) = N[\exp(u)\mathrm{erfc}(x) + \exp(v)\mathrm{erfc}(y)] \tag{9.2}$$

式中 erfc 为附加误差函数，N,u,v,x,y 为有关的参数，它们与晶面间距 d 值、探测器的散射角、中子源不同特性以及峰形的偏离衍射位置 ΔP 等具有不同的函数的关系.

§9.4　里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构策略

里特沃尔德法修正晶体结构的峰形函数见表 9.2，其中比较常用的有赝-沃伊格特峰形函数和皮尔森 Ⅶ峰形函数. 选择正确的修正晶体结构的策略，可节省大量时间和避免过失. 对于固定 X 射线和中子辐射波长的粉末衍射数据，在正确确定空间群，精确点阵常数和结构模型后，开始修正时，可先假设温度因子 B，峰宽参数 U，V 和仪器零点，以及改进的 TCH 赝-沃伊格特函数中的 X，Y，Z 均为零. 峰宽参数 W 取衍射图谱中部衍射线半高宽的平方，衍射背底可根据比较明确的背底部分进行估算. 衍射背底的正确确定是十分重要的，它将影响温度因子的正确性. Young[23] 建议修正参数的顺序见表 9.4.

表 9.4　固定波长的 X 射线和中子衍射法修正参数的顺序

参数	线性	稳定性	修正顺序	备　注
比例常数	是	稳定	1	假如结构模型不正确，比例常数可能是错的.
试样偏离	非	稳定	1	如果试样非无限吸收，将引起零点偏离.
平直背底	是	稳定	2	——
点阵常数	非	稳定	2	一个或多个不正确的点阵常数，将引起衍射峰标定的错误，而导致虚假最小的 R 因子.
复杂背底	非	稳定(?)	2 或 3	如果背底参数多于模拟需要，将可能引起偏差相互抵消，导致修正失败.
W	非	差	3 或 4	U、V、W 具有很高的相关性，不同数值的组合可导致实质上相同的结果.
原子参数	非	好	3	图示和衍射指数可评估是否存在择优取向.
占有率与温度因子	非	?	4	二者具有相关性.
U，V 等	非	不稳定	最后	U、V、W 具有很高的相关性，不同数值的组合可导致实质上相同的结果.
温度因子各向异性	非	不稳定(?)	最后	——
仪器零点	非	稳定	1,4 或不修正	对于稳定的测角仪，零点偏差不具有重要意义，因为试样的不完全吸收，将引起零点偏离.

Cooper 等[24~26] 认为，结构参数和图形参数是由衍射图谱的两种不同特性决定的. 结构参数取决于衍射线的积分强度，它与衍射位置无关. 而图形参数则是由衍射线的峰形和位置决定的. 因此他们建议，用里特沃尔德全谱拟合修正结构时

应分两步进行修正,先修正图形参数,第二步修正结构参数,当两组参数的拟合优值相似时,修正结果才是满意的.

假如由于某些原因,例如结构模型的初始结构参数不完全正确、衍射峰严重重叠或/和衍射强度划分不正确等,可能导致观察强度与计算强度的明显不一致,这使图形参数(包括衍射峰形不对称性和半高宽随 2θ 的变化,2θ 的修正,点阵常数等)修正复杂化. 在这种情况下,可采用 1988 年 Le Bail 等人[27]提出的"无结构"法(其关系式见式(7.31),它用于从粉末衍射图谱中提取积分强度进行结构测定). 简单调整衍射强度与观察强度相一致,以便获得比较合理图形参数的初始值,进行图形参数的修正. 不正确的图形参数会产生不同的特征图形,图 9.2 至图 9.6 是若干种计算图形与观察结果的不同误差.

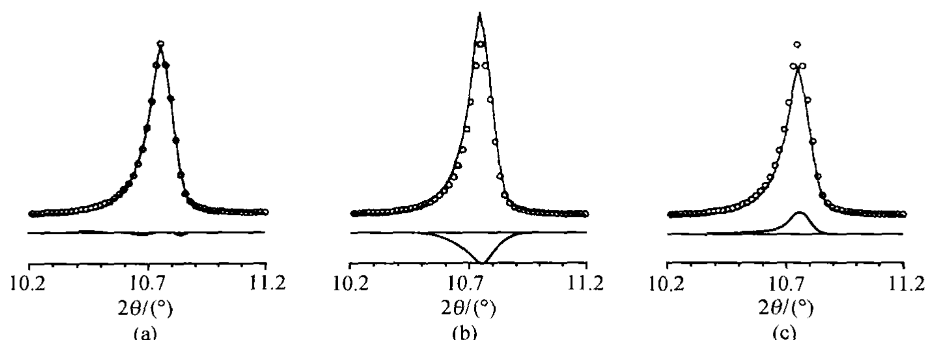


图 9.2 计算强度正确与否的判断

圆圈为观察值,实线为计算值,底部为观察与计算的差值

(a) 衍射峰形拟合得很好;(b) 计算强度太高,观察与计算的差值为负(在衍射峰位置);

(c) 计算强度太低,观察与计算的差值为正(在衍射峰位置)

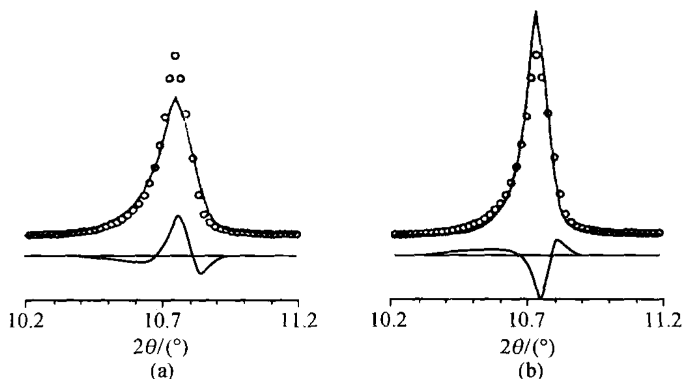


图 9.3 半高宽不正确性的影响

圆圈为观察值,实线为计算值,底部为观察与计算的差值

(a)半高宽太大计算的衍射峰形,观察与计算差值的特征为负一正一负;

(b)半高宽太小计算的衍射峰形,观察与计算差值的特征为正一负一正

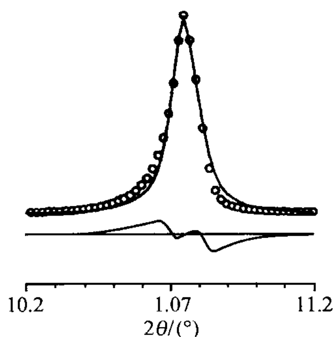


图 9.4　过分对称峰形函数的影响
圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值
观察与计算差值主要是在衍射峰的尾部，其特征是低角度为正，高角度为负

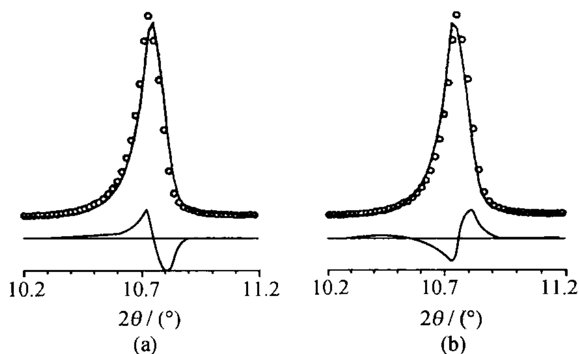


图 9.5　点阵常数不正确性的影响
圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值
(a) 衍射角 2θ 太大计算的衍射峰形观察与计算差值的特征为正一负；
(b) 衍射角 2θ 太小计算的衍射峰形观察与计算差值的特征为负一正

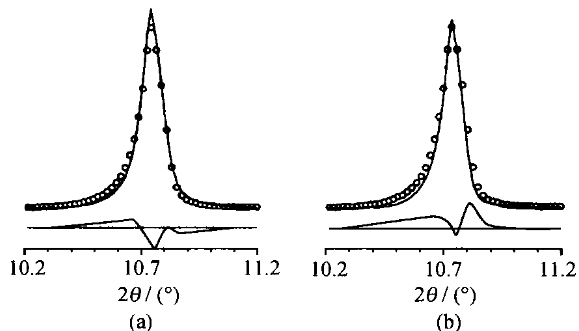


图 9.6　不正确但接近真实位置的一些峰形参数组合的衍射峰形
圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值
(a) 峰形半高宽太小和不对称性不够组合的衍射峰形；
(b) 峰形半高宽太小和计算衍射强度太低组合的衍射峰形

在完整的结构模型,以及背底贡献,点阵常数和图形参数较好的初始值确定之后,可开始里特沃尔德全谱拟合法修正结构参数. 由于粉末衍射数据经最小二乘方法修正后的剩余方差因子 R 的最小值,远没有单晶结构数据那样稳定和可靠地判断结构的正确性,因为虚假最小的出现是很普遍的,在修正过程需要经常监控. 对于一个中等复杂程度的晶体结构,可能需要上百轮的修正. 对于较复杂的晶体,则可能需要几百轮的修正. 修正经常是每次做 2~5 轮,判断其进一步修正的途径. 修正过程的监控有两个很有用的信息:参数漂移的性质(即漂移量/标准偏差比值是振荡漂移,发散漂移还是收敛)和图形拟合情况. 图形拟合可用图视或剩余方差因子 R 值来判断其拟合程度,图视比较直观(见图 9.1 ~ 图 9.6)判断计算值与观察值不一致的原因,是由于图形参数问题(即衍射积分强度基本正确,但观察与计算峰形有差别)或是结构模型错误(即衍射积分强度不符合).

晶体结构参数的修正,结构中原子位置的变化将引起结构因数的变化,从而衍射图谱的相对强度发生变化. 原子热振动参数对衍射强度的影响随衍射角的增加而加剧,较小的热振动参数将增加高衍射角区域数据的作用. 通常情况下,先修正重原子结构参数,而后修正轻原子的位置,假如轻原子修正能够收敛,则可同时修正该结构模型的全部原子位置,此时对一些不可靠的参数也可进行修正.

比例常数、占有率和热振动参数之间存在很大的相关性,同时它们对背底的校正比原子位置参数更敏感. 首先可以尝试修正重原子的热振动参数,但这对 X 射线粉末衍射数据可能比较困难,特别是 2θ 范围很小的情况. 然而由于中子散射截面与 $\sin\theta/\lambda$ 无关,用中子衍射数据修正热振动参数是比较可靠的,甚至于有时有可能修正热振动参数的各向异性. 利用 X 射线衍射数据修正晶体结构,可谨慎地限制相似原子的热振动参数相等(至少在修正结构的早期阶段),以减少所需要修正的热振动参数的数目. 占有率参数相对比较困难修正,如果晶体的化学成分准确已知的话,可作为限制条件加以利用. 假如这些参数对于正确解释结构和理解物理性能是重要的话,可在同一条件下收集数列实验数据,例如一列 X 射线衍射数据和另一列中子衍射数据,或不同波长的两列 X 射线衍射数据,其波长改变一个或多个原子的反常散射性质,使参数的相关性得以减小.

结构应该修正到收敛,即修正的最后一轮,其最大偏差(标准偏差)不超过 0.10,全部参数,包括图形参数和结构参数同时修正,并获得正确的标准偏差.

在修正结构参数的过程中,有时由于粉末衍射是三维数据的一维投影,衍射数据遭到大量损失,给结构参数修正工作带来困难,原子基团的几何限制信息可补偿部分结构数据. 几何信息包括典型的键长和键角,它们可收集自相关的晶体结构. 例如 sp^2 杂化的 BO_3 基团,其键长约为 1.3 ~ 1.4Å,键角约为 120°;sp^3 杂化的 BO_4 基团,平均键长为 1.4 ~ 1.5Å,键角为 110°左右. 几何信息用于里特沃尔德法结构修正有两种路线:减少修正结构参数的数目和把几何信息作为增加“观察”数目.

一般情况下,优先采用第二种路线,因为它容易实现. 利用这种几何限制不仅增加了观察的数目,同时允许修正更多的参数,并保持着结构模型的几何合理性. 几何限制如果应用得当的话,可显著提高晶体结构修正的能力,在其他方面看来办不到,无法可想的复杂结构,有可能成功地修正晶体结构,但是最后的晶体结构修正结果,在几何模型和 X 射线衍射数据两方面满意的拟合是绝对必要的.

在里特沃尔德全谱拟合最小二乘方法程序中,每一步测定的强度都被认为是一个观察值,但在修正结构参数时,单个衍射峰的积分强度才能算是一个观察值,它的准确度取决于每一步的计数时间,通过一个衍射峰的步数和所包含重叠峰的数目. 观察到衍射峰的数目与待修正结构参数数目之比至少为 3,最好能在 5 以上[28].

§9.5　晶体结构修正结果正确性的数值判据

里特沃尔德法晶体结构修正结果的正确性虽然用拟合图示法(包括全谱的观察值和计算值,以及它们之间的差值)可能是最好的一种表示法,但剩余方差 R 因子也是一种常用的作为里特沃尔德法修正结果的数值判据.

表 9.5 是几种常用的拟合结果正确性的数值判据[23],表 9.5 中的衍射强度观察值是经过归一化处理的. 在里特沃尔德法修正结构的数值判据中,常用有图形剩余方差因子 R_P 和加权图形剩余方差因子 R_{WP}. 从纯数学的观点,R_{WP}是最有意义的. 假如背底被减去,Y_i(obs)是减去背底后的净衍射强度;但假如背底被修正,Y_i(obs)和Y_i(calc)则包括背底的贡献. 一般情况下,R_{WP}达到 10% 左右,其修正结果被认为是可靠的. 另一个有用的数值判据是拟合优值 s,当 s 为 1.0 ~ 1.3 时,可认为修正结果是满意的. 如果 $s>1.7$,则应引起注意,必须检查其可能的原因,例如衍射数据过分收集,计数统计不再是主要误差,可期望的剩余方差因子 R_E 将很小,s 增大;或检查结构模型是否正确. 另一方面,如果 s 值太小,它可能意味着计数统计误差远大于模型误差,其原因可能是计数统计很差或背底太高,或其他某些错误[29]. Durbin-Watsm 统计"d"也是拟合正确性的一种有益的判据[30],它揭示逐次 Y_i 值之间的相关性,其理想值为 2.00. 当布拉格积分强度或衍射峰形的计算值与实验值不一致时,统计"d"值将或大,或小地偏离 2.00 值. 结构振幅剩余方差因子 R_F 相似于单晶结构分析的 R_F 值,它表示布拉格衍射的结构振幅的观察值和计算值的一致性,而积分强度剩余方差因子 R_B 则表示布拉格衍射积分强度的观察值与计算结果的一致性. 它们在里特沃尔德法修正结构过程中没被应用,但当结构模型改善后 R_B 和 R_F 值将下降.

上述的数值判据是重要的,但有时只靠数值判据是不易识别可能存在的错误. 拟合图示(包括全谱的观察值和计算值,以及它们之间的差值)可发现比例常数,

点阵常数,零点位置等系统误差,以及背底是否过高,结构模型是否正确和是否存在其他相的沾污等.

表 9.5　几种常用的拟合结果数值判据

判据	名称
$R_F = \dfrac{\sum \lvert [I_H(obs)]^{1/2} - [I_H(calc)]^{1/2} \rvert}{\sum (I_H(obs))^{1/2}}$	R-structure factor
$R_B = \dfrac{\sum \lvert I_H(obs) - I_H(calc) \rvert}{\sum I_H(obs)}$	R-Bragg factor
$R_P = \dfrac{\sum \lvert Y_i(obs) - Y_i(calc) \rvert}{\sum Y_i(obs)}$	R-pattern
$R_{WP} = \left\{\dfrac{\sum w_i[Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2}{\sum w_i[Y_i(obs)]^2}\right\}^{1/2}$	R-weighted pattern
$S = R_{WP}/R_E$ $S^2 = \sum w_i[Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2/(N-P)$	Goodness-of-fit
$R_E = \left[(N-P)\Big/\sum_i^N w_i(Y_i(obs))^2\right]^{1/2}$ N 为实验观察的数目,P 为修正参数的数目	R-expected
$“d” = \sum_{i=2}^{N}(\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1})^2\Big/\Delta(\prod_{i=2}^{N} Y_i)^2$ $\Delta Y_i = Y_{oi} - Y_{ci}$	Durbin-Watson statistic

里特沃尔德法修正晶体结构正确性判据最重要的标准如下:

(1) 计算图形与实验数据相符合,剩余方差因子 R 值小;

(2) 结构模型的化学合理性,合理的原子间距离(包括成键和非成键)和键角等;

(3) 占有率与晶体材料的化学成分相一致;

(4) 晶体结构与其他物理性能,例如红外、拉曼和紫外光谱,核磁共振,电子顺磁共振,质谱,热重,电镜,光和磁测量,以及倍频,压电等性能相一致.

§9.6　里特沃尔德全谱拟合法修正结构常用的计算程序

里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构的程序发展很快,版本很多. 它们都是里特沃尔德原程序[2]的衍生. 国际晶体联合会粉末衍射委员会公布了大量现行的粉末衍射分析程序[31],其中包含有 10 多个里特沃尔德全谱拟合法修正结构程序. 以下是一些可从作者免费获得,目前广泛应用的里特沃尔德法计算程序.

(1) GSAS 程序:多应用目的的结构分析程序包. 适用于单晶或多晶的 X 射线

或中子衍射的角分散或能量分散的实验数据,但必须在大型电子计算机上使用.

作者:Larson A C 等(Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA)

(2) DBWS-9006 和 9411 程序:这一程序适用于固定波长的多探测器中子衍射仪,同步辐射,X 射线衍射仪收集的衍射数据,广泛应用于里特沃尔德法修正结构. 有在大型计算机和 PC 机上使用的两种版本.

作者:Wiles D B, Young R A 等(School of Physics, Georgia Institute of Techno-logy, Atlanta, GA 30332, USA)

(3) RIETAN 程序:除适用于能量分散中子衍射数据外,也适用于固定波长的中子,同步辐射和 X 射线衍射数据. 在工作站上使用. 它除了进行晶体结构的全谱拟合修正外,也可用于无公度相和调制相的结构分析和修正.

作者:Izumi F (National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukula-Shi, Ibariki 305, Japan)

(4) XRS-82 程序:这一程序是在"X-RAY.72"程序的基础上完善的,它适用于里特沃尔德法修正结构和相关的计算,深受从事沸石研究的工作者的喜爱.

作者: Baerlocher Ch (Institute fuer Kristallographie and Petregraphie, ETH, Zurich, Switzerland)

§9.7 晶体结构修正过程常出现的问题和对策[22]

每一结构修正都具有自己的特性和存在需要解决的问题,但是在许多情况下,一些问题具有共同的性质,在里特沃尔德法修正晶体结构过程中最经常出现困难的原因是输入修正程序的偶然错误,假如输入文件是正确的,同时对数据本身可能的错误已经过认真的检查,以下则是可能出现的一些问题和对策.

1. *背底与实验结果拟合不好* 尝试不同的背底函数和背底扣除法,或两种方法的结合.

2. *计算衍射峰形与实验结果不完全一致*

(1) 检查计算与观察峰形的差值图,对照图 9.2 ~ 图 9.6,确定需要重新调整的峰形参数,并进一步修正.

(2) 尝试不同的峰形函数.

(3) 检查是否需要峰形函数的不对称修正.

(4) 假如峰宽与晶面指数(hkl)有关,则需要比较复杂的函数去描述衍射峰宽与衍射角 2θ 的关系. 从不重叠的可分辨衍射线的半高宽值对 2θ 的关系图,一般情况下可以指明,是否由于各向异性衍射线宽化(例如晶体粒度的各向异性、应变、堆垛层错等)所产生的结构不完整性,以及什么函数是最佳的用于描述线宽的

角关系.

3. 计算与观察图谱峰值位置的不一致性

(1) 用内标独立测量晶体的点阵常数.

(2) 检查衍射仪几何所用的 2θ 校正函数(包括零点位置和样品偏差)是否合适.

4. 在计算的图谱上,衍射峰的尾部过早地切除　尝试增加用于计算的衍射峰范围.

5. 少量衍射峰相对强度太高,但没有太低的　检查用于收集数据的样品. 这可能表示质点的统计性较差的问题(即小颗粒中含有大颗粒),唯一的解决办法是将样品重新研磨过筛后,再重新收集数据,并在收集数据时转动样品.

6. 在衍射图中有少量未被指标化的衍射峰

(1) 用相同的原材料,不同的合成方法制备试样,如果也有这些具有相似相对强度的未指标化的衍射峰,则这些未被指标化的衍射峰可能不是由于含有杂质所致. 如果证实了这些衍射线也不是由于样品架被辐照所产生的,则可尝试晶胞的1个轴(或多个轴)加倍或三倍,检查空间群:尝试是否能用该空间群的亚群指标化?是否还有与该系统消光规律相一致的其他空间群可以指标化? 是否已经正确地确定了晶系? 还有其他晶系可能的空间群否?

(2) 如果用相同的原材料其他合成方法制备的试样,没有这些未被指标化的衍射峰或它们的相对强度不同,则这些衍射峰可能属于第二相的衍射,可尝试指标化这些未被指标化的衍射线,并对该物相进行鉴定,如果该物相的结构已知,则可用两相共存进行修正.

7. 里特沃尔德法修正结构无法收敛

(1) 仔细观察和检查计算衍射峰形与实验衍射峰形的差异,实验观察的衍射峰形是否能够被峰形参数很好地描述? 计算与观察的衍射峰位置是否符合? 背底修正是否合理? 标度因子是否正确?

(2) 结构模型是否完整? 如果结构模型不完整,在开始修正结构参数之前,尝试根据差值傅里叶图放入丢失原子.

(3) 如果结构参数振荡变化,建议应用减幅因子.

(4) 检查参数间相关性的协方差距阵,如果在两个变量间存在很高的相关性,则对这两个变量的修正可能不合理;原子坐标间的很高的相关性还可能表明,所用的空间群是不正确的.

(5) 尝试初期只修正少量参数.

(6) 尝试加进几何限制(在修正的初始几轮,加大几何限制权因子).

(7) 假如已经用了几何限制,需要检查一下它们是否正确.

(8) 交替应用几何限制增加观察数目和刚体模型减少修正参数.

(9) 设置原子热振动参数在合理的数值,并固定它们,或限制相似原子具有相同的热振动参数.

(10) 尝试不同的空间群.

(11) 检查结构模型是否有原则的错误?

(12) 衍射数据是否足够支持参数修正的数目?

8. 结构化学不合理性(不合理的原子间距离或热振动因子)

(1) 尝试应用合理的原子间距的限制,假如需要的话,加大限制的权重.

(2) 删除有错误的原子,尝试产生差值傅里叶图(或最大熵重构),重新安排原子.

(3) 尝试从合理的几何构图开始,更小心仔细地修正结构.

(4) 重新考虑结构模型、约束条件和空间群是否合理.

(5) 尝试固定热振动参数在合理的数值或限制相似的原子以相同的热振动参数,进行结构修正.

9. 晶体结构参数修正收敛,但衍射强度角关系有误差和/或热振动参数不合理

(1) 检查洛伦兹偏振因子校正是否正确.

(2) 是否进行了吸收校正.

(3) 表面粗糙度是否修正.

(4) 原子识别是否正确.

(5) 检查所用的散射因数是否正确(特别是在人工输入的情况).

(6) 是否存在样品的择优取向.

§9.8　里特沃尔德法的应用

9.8.1　修正晶体结构

全谱拟合修正结构的里特沃尔德方法在用粉末衍射数据修正晶体结构方面已得到广泛应用,特别是在中子衍射方面获得十分满意的结果. 在X射线衍射方面,当找到满意的峰形函数以及半高宽随衍射角变化函数的情况下,即使用一般X射线源,也有可能在很短时间内修正一个晶体结构.

粉末试样比单晶容易制备,特别是中子衍射的样品,要生长成足够大的晶体,有时是不可能的. 在单晶结构分析中,晶体对中、定向和检查是否孪生是很花时间的. 由于消光所产生的系统误差,单晶衍射也比多晶严重. 因此,在有效消除粉末法由于峰的重叠而产生的信息损失后,在修正晶体结构方面,在许多例子中可以与单晶法相媲美. 应用X射线衍射不同的实验方法,都可以获得满意的结果.

1. 固定波长的 X 射线衍射

(1) 单色 X 射线衍射

(i) Malmros 等[6]用 Guinier-Hägg Cu$K\alpha_1$ 单色辐射照相机修正了 α-Bi_2O_3 的晶体结构参数. Guinier-Hägg 照相机的衍射几何如图 9.7 所示.

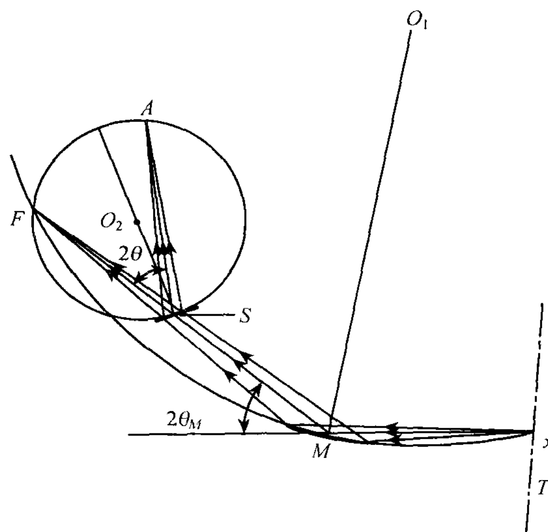


图 9.7 Guinier-Hägg 照相机的衍射几何

T. X 射线管轴;x. X 射线管线焦点;M. 单色器;

O_1. 单色聚焦圆中心;O_2. 样品聚焦圆中心;S. 试样;

F. 入射线聚焦点;A. 衍射线聚焦点

Guinier-Hägg 照相法的优点在于:具有很好的分辨率;采用单色器能把 Cu$K\alpha_2$ 辐射完全除去;透射式几何设置和薄的转动试样相结合,可以减少一系列误差,特别是试样的择优取向;所用样品少,测试时间短,衍射强度用与 IBM-1800 计算机相接的自动显微光度计测量,并用计算机处理衍射强度数据. 除了内标 KCl 衍射线的近邻,以及 α-Bi_2O_3 最强线的近邻外,共测量了 237 条衍射线,共计 1588 个衍射强度点. 尝试了不同的峰形函数:高斯函数,洛伦兹函数,改进的洛伦兹函数. 用里特沃尔德方法修正了 α-Bi_2O_3 试样的 25 个参数,其中包括半高宽参数 3 个,不对称参数 1 个,比例因子 1 个,5 个独立原子的坐标(x_i,y_i,z_i)和各向同性温度因子 B_i,结果表明,与实验值拟合最好的是加不对称参数修正的改进的洛伦兹函数. 表示可信度的 R_P,R_{WP},R_B,R_F 因子分别为 0.195,0.237,0.108 和 0.068. 所得的全部原子参数与α-Bi_2O_3单晶衍射方法所得的结果十分一致.

(ii) Khattak 等[8]为了避免使用 $K\alpha$ 双线带来的复杂性,用细聚焦 Cu 靶,$K\beta$ 辐射,石墨单色器,XRD-5 衍射仪,收集标准 Si 试样和 $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$ 试样的 X 射线

粉末衍射数据，所收集的 2θ 范围为 17°～100°. 对于 Si，2θ 每步为 0.01°，20s. 对于 $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$，每步为 0.02°，60s. 参考文献[8]比较了峰形为高斯，洛伦兹，改进洛伦兹和居间洛伦兹等四种拟合函数. 图 9.8(a)和(b)分别是 Si(220)和(531)两个晶面三种函数拟合情况与实验结果的比较，居间洛伦兹函数的拟合曲线位于洛伦兹函数和改进洛伦兹函数之间. 为保持图的清晰，在图上没有标出. 从图 9.8 可见，对于标准 Si 试样，与实验结果符合得比较好的是改进洛伦兹函数和居间洛伦兹函数. 而对于空间群为 $R\bar{3}c$ 的 $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$ 试样，则是洛伦兹函数和居间洛伦兹函数拟合得较好. 拟合结果虽然不如中子衍射的高斯函数，但所得的原子参数十分相近. 因此，在上述用 $K\beta$ 辐射源实验条件下，作者[8]认为，可用居

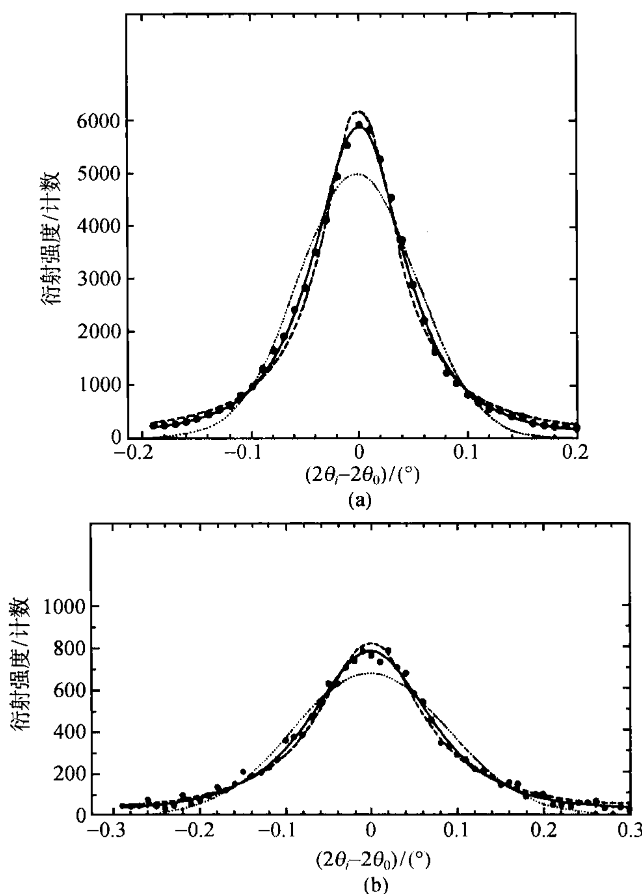


图 9.8　Si 在 25℃两种晶面 Cu$K\beta$ 辐射(λ = 1.3922Å)三种不同峰形函数与实验结果的比较

· 黑点为实验值；……高斯函数；-----洛伦兹函数；——改进洛伦兹函数

(a) Si(220)晶面，$2\theta_0$ = 42.52°；(b) Si(531)晶面，$2\theta_0$ = 98.64°

间洛伦兹函数来描述峰形.

(2) $K\alpha$ 双线 X 射线衍射. Young 等[7]利用 X 射线粉末衍射仪,Cu$K\alpha$ 双线辐射,石墨单色器收集衍射数据. 将 $K\alpha$ 双线用两个波长来处理,每个峰产生两个峰形,其强度比可以看成是固定的(如 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 强度之比为 2:1),或是保留为变量. Young 等将里特沃尔德法处理中子衍射的程序加以修改以适用于 X 射线粉末衍射. 修正了五种具有不同空间群的晶体:$Ca_5(PO_4)_3F$ 的空间群为$P6_3/m$,石英晶体的空间群为 $P3_121$,$Ca_5(PO_4)_3Cl$ 的空间群为 $P112_1/b$,$LaPO_4$ 的空间群为 $P2_1/a$,$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{1-x}O_x$的空间群为 $P3$. 峰形选用高斯函数和洛伦兹函数表达,以$Ca_5(PO_4)_3F$为例,修正 28 个变量. 对于高斯函数,R_P和 R_B分别为 12.1% 和 9.4%;对于洛伦兹函数,则分别为 21.4% 和 8.2%.

2. *固定衍射角连续 X 射线的衍射* 这一测试技术是在固定的衍射角位置,用固体探测器(通常用 Li 漂移 Si 探测器)能量色散的方法记录衍射强度与能量的关系(其示意图如图 9.9 所示)

$$\sin\theta = \frac{n\lambda_i}{2d_i}, \quad E_i = hc/\lambda_i, \quad \frac{n}{d_i} = \frac{2\sin\theta}{hc}E_i = \frac{\sin\theta}{6.199(\text{keV})}E_i \tag{9.3}$$

式中 E_i 是相当于面间距 d_i 的 i 道能量,描述衍射线峰形的各种函数公式中的 $(2\theta_i - 2\theta_0)$应相应地改为$(E_i - E_0)$,E_0 是相应于布喇格衍射峰的能量.

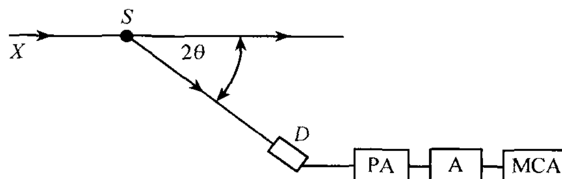


图 9.9 固定衍射角 2θ 连续 X 射线衍射装置示意图
X. 连续 X 射线源;S. 试样;D. 固体探测器;
PA. 前置放大器;A. 放大器;MCA. 多道分析器

这一方法入射的连续 X 射线原则上是可以从 X 射线管出来的连续辐射,也可以是从电子同步辐射加速器出来的连续辐射. 但实际上用普通 X 射线管的连续辐射从事这方面的工作是很困难的. 因为一是普通 X 射线管的辐射仅具有有限的光谱分布,并伴随有比连续辐射强度大得多的特征谱线. 二是表达 X 射线管连续辐射强度时,偏振计算这一项不准确,因为这种连续辐射既不是完全偏振,也不是完全非偏振的,其偏振程度随光子能量而变化. 三是试样对 X 射线的吸收和消光的校正与波长有关.

如果利用同步辐射的连续谱作为入射线,则上述的前两项的困难将被克服. 同步辐射的连续谱是平滑的,不伴随有特征谱线,对于所有能量的辐射几乎是完全

偏振的. 同时,同步辐射源的 $\sin\theta/\lambda$ 值大,可收集尽可能多的衍射线,如在 70keV 可收集到 Si 的面指数为(16,16,16)的衍射线,所相应的 d 值为 0.196Å. 同步辐射强度大,在相同分辨率的情况下,计数率比普通 X 射线管(50kV × 20mA)约大 10^3 倍. 由于同步辐射具有较高的本征准直,几何准直系统可以选择得足够细,分辨率取决于固体探测器 Si(Li)的本征能量分辨. 在高能部分,应用 Ge(Li)固体探测器比 Si(Li)具有较好的光谱响应.

入射线的光谱分布和固体探测器的计数效率随能量的关系可用标准样品(如 Si)来标定. 同时用贮存环作为同步辐射源时,还可以从机械参数来计算入射谱线的分布.

Glazer 等人[9]利用英国 NINA Daresburg 同步辐射加速器的连续辐射,用里特沃尔德法修正了 $BaTiO_3$ 的晶体结构. 粉末试样的颗粒度为 1μm. 为消除择优取向的影响,试样绕垂直于衍射面的轴转动,用固体探测器 Si(Li)测量衍射强度. 探测器的本征能量分辨本领在 10keV 时,约为 200eV,时间常数为 10μs. 仪器几何系统的分辨能力在 10keV 时,约为 50eV. 因此,整个测试系统的分辨率由探测器本征能量分辨决定. 探测器固定在 $2\theta = 24.751°$,实验在 5GeV 和 10 ~ 20mA 条件下进行. 为减小统计误差,每次实验进行 15min(实际收集数据的时间约只有 1/9,因为同步辐射为脉冲式,每 18.85ms 只辐射 X 射线 2ms). 在相同的条件下用 Si 标定设备参数. 衍射线符合高斯函数分布及对称峰形. $BaTiO_3$ 的实验结果与高斯函数计算的曲线相当符合,见图 9.10. 图中(110)与(011)衍射线由于它们的衍射位置在仪器函数之外,(311)和(113)由于与 In$K\alpha$ 荧光重叠以及若干能量高于 Ba$K\alpha$ 荧光的衍射线未进行拟合修正. 拟合结果 R_P,R_B和 R_F分别为 8.1%,4.8%和 2.4%. Ti^{+4}和 O^{-2}离子沿四次轴移动,偏离立方晶系的程度与 Harada 等人[32]的结果一致.

同步辐射源用于收集多晶试样的衍射数据时,衍射峰形比较简单,符合对称型高斯函数分布,收集的数据多,所需要的时间短,因此这一方法可能在修正晶体结构方面将获得广泛的应用.

9.8.2　相变研究和点阵常数的精确测量

很多固体材料当发生相变时,伴随着单晶体的破裂,粉末衍射则可以在很宽的温度范围内研究物质的相变. 从晶体结构的观点来看,相变有重建型和位移型两类. 里特沃尔德全谱拟合修正结构法特别适合于研究位移型相变,因为这类相变通常只有原子位置的微小变化,引起晶体结构的变化,反映在粉末衍射线上只有宽化和峰形的变化. 位移性相变热效应很小,很难用其他方法测定. 图 9.11 是钙钛矿型结构的 $BaTiO_3$,空间群为 $P4mm$(由于 Ti^{+4}和 O^{-2}离子偏离中心位置)的(220)和(022)衍射线. 图中黑点是实验结果,虚线分别是(220)和(022)衍射线的贡献,

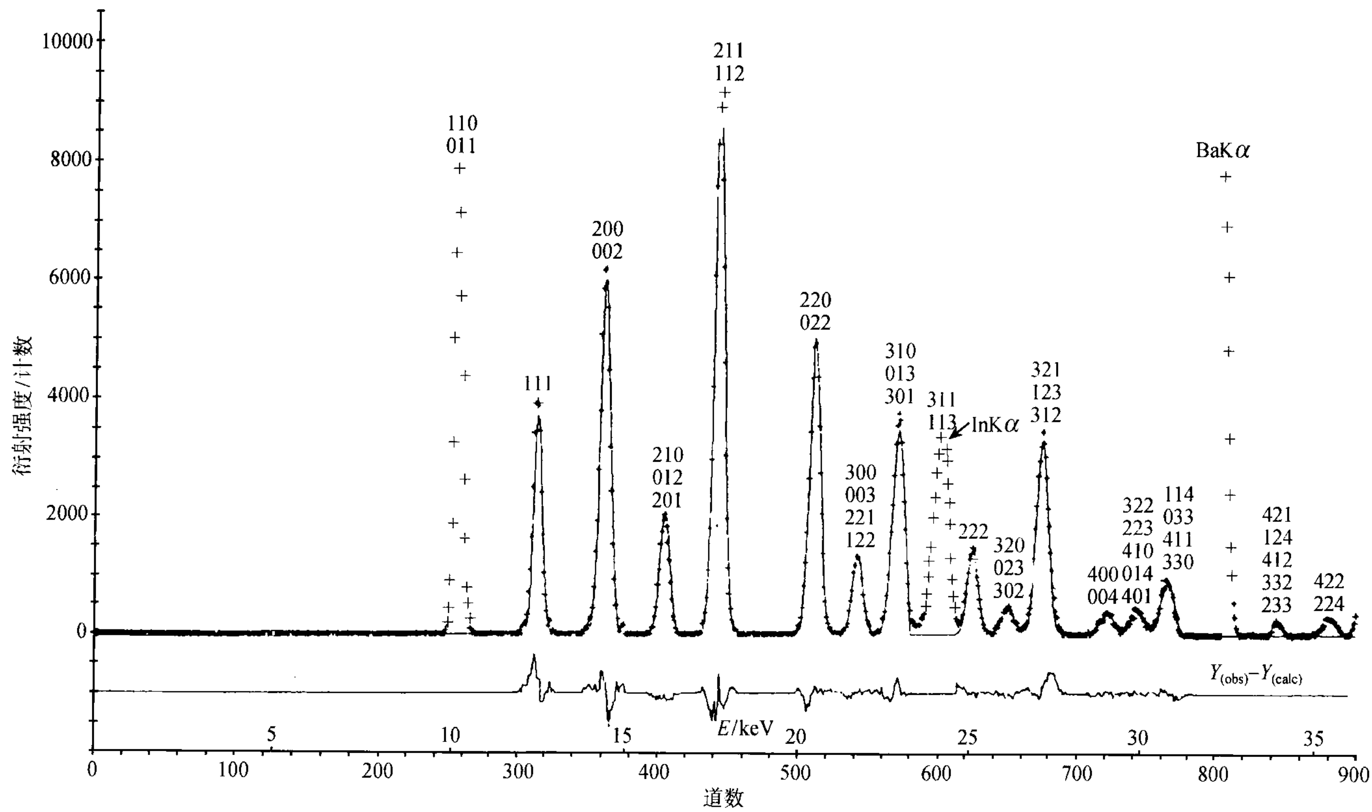


图 9.10 探测器固定在$2\theta=24.751°$，同步辐射源，$BaTiO_3$晶体实验结果与高斯函数拟合结果比较

+—— 实验结果，——拟合曲线，下图为实验结果与拟合曲线的差值

实线是它们两者的叠加. 因此,可以从峰形判断结构的变化. 由此可见,全谱拟合法是研究位移相变十分有力的手段. 例如钙钛矿型、钨青铜型、α-$LiIO_3$ 型等结构的原子位置随温度和成分的变化,都可以用峰形分析法进行研究.

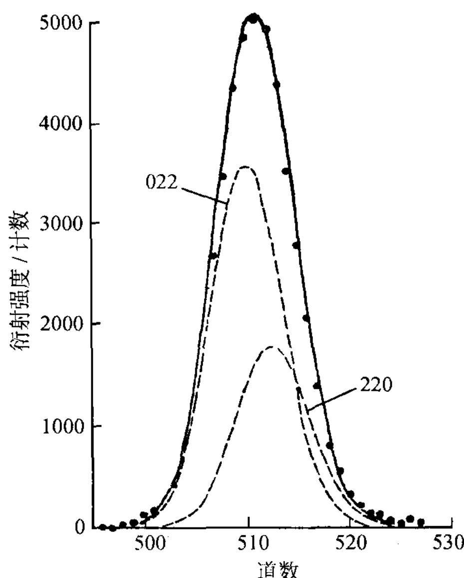


图 9.11　$BaTiO_3$ 的(220)和(022)衍射线峰形分析(黑点是实验结果)

对于晶体结构复杂的低级晶系,由于粉末衍射线的重叠(特别是对点阵常数测量具有重要意义的高角度衍射线),影响了点阵常数的精确测量,里特沃尔德法全谱拟合分离重叠峰,衍射线的面指数可正确标定,同时衍射线位置也经衍射仪的零点校正,因而有可能精确测定低对称性,结构复杂的晶体的点阵常数.

9.8.3　物相的定量分析

化学分析只能测定试样的化学组成(各种元素的含量). 而 X 射线粉末衍射则是测定各物相在多物相混合试样中含量的最有效的方法. 它基于每一种结晶物相都具有唯一的一列衍射峰和衍射强度. 不同物相的衍射峰可能重叠,但不互相干涉,同时每一物相的衍射峰的强度是其含量的函数. 早期的 X 射线粉末衍射物相定量分析工作见有关综述[33]. 然而,传统的 X 射线定量相分析的准确度除了与试样的特性,标样的纯度和可用性以及衍射图谱的质量有关外,各物相衍射线的重叠减少了可用于定量相分析的衍射线数目(特别是复杂的衍射图谱),测定各物相含量只有少量的衍射线,从而限制测量结果的准确度. 此外,初级消光和择优取向对结果的影响也比较显著.

混合物的粉末衍射图谱是各组成物相的粉末衍射图谱的权重叠加,从式

(9.1)可见,各物相在混合物中的体积分数或重量分数与标度因子 S 有关,因而可以从里特沃尔德全谱拟合法求出的标度因子 S,通过标度因子 S 与重量分数的关系,求得该物相在混合物中的含量.

里特沃尔德法物相定量分析对于晶态物质无须应用内标,或标定工作曲线.它应用包括重叠的衍射线全部衍射数据,全部衍射线的应用减少了分析结果的不可靠性. 由于应用的是全部衍射线,不仅仅是最强的衍射线,因而降低了初级消光效应. 择优取向在全谱里特沃尔德法拟合中有可能修正,同时全谱拟合有平均作用可在很大程度上减少择优取向,初级消光以及其他系统误差的影响,因而里特沃尔德全谱拟合法可提高定量相分析结果的准确度.

里特沃尔德全谱拟合定量相分析法的理论基础,一些参考文献[34~38及其引文]曾作过推导和阐述. 里特沃尔德法的衍射图谱通常是用等间隔 $\Delta 2\theta$,等时间 t,阶梯扫描记录实验数据,假设试样为无织构的无序粉末,$(PO)=1$,每一步的衍射强度为 Y_i,从式(4.21a)和式(9.1)可得

$$Y_i(\text{calc}) = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{32\pi R m_0^2 c^4} I_0 v \sum_{\mathrm{H}} L_{\mathrm{H}} \mid F_{\mathrm{H}} \mid^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathrm{H}}) A^*(\theta) + Y_{bi} \quad (9.4)$$

式(9.4)中的符号说明见式(4.21a)和式(9.1). 对于中子衍射,或布拉格-布伦塔诺型衍射仪,而且试样实际上为无限厚,则吸收因数为常数,$A^*=\dfrac{1}{2\mu}$,μ 为试样的线吸收系数. 令常数 $K=\dfrac{e^4\lambda^3 I_0 A^*}{32\pi R m_0^2 c^4}$,比较式(9.4)和式(9.1)得标度因子 S

$$S = KN^2 v \quad (9.5)$$

如果试样含有 n 个相,则 $Y_i(\text{calc})$ 为

$$Y_i(\text{calc}) = \sum_n S_n \sum_{\mathrm{H}} L_{\mathrm{H},n} \mid F_{\mathrm{H},n} \mid^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathrm{H},n}) + Y_{bi} \quad (9.6)$$

单位体积的晶胞数 $N=1/V$(V 为该物相的晶胞体积). 如 α 相在混合试样中所占的体积为 v_α,α 相的晶胞体积为 V_α,则根据式(9.5),α 相的标度因子 S_α 为

$$S_\alpha = K\frac{v_\alpha}{V_\alpha^2} \quad (9.7)$$

由于

$$v_\alpha = \frac{m_\alpha}{\rho_\alpha}, \quad V_\alpha = \frac{Z_\alpha M_\alpha}{\rho_\alpha} \quad (9.8)$$

式(9.8)中的 $m_\alpha, Z_\alpha, M_\alpha, \rho_\alpha$ 分别为 α 相的质量,化合式分子单位数,化合式分子质量和密度. 则

$$S_\alpha = \frac{Km_\alpha}{Z_\alpha M_\alpha V_\alpha}, \quad m_\alpha = \frac{S_\alpha Z_\alpha M_\alpha V_\alpha}{K} \quad (9.9)$$

α 相的重量分数 W_α 为

$$W_\alpha = \frac{m_\alpha}{\sum_n m_n} = \frac{S_\alpha Z_\alpha M_\alpha V_\alpha}{\sum_n S_n Z_n M_n V_n} \tag{9.10}$$

在混合试样中各个相的晶体结构已知的情况下,通过里特沃尔德法,求得 Y_i(calc)和Y_i(obs)最佳拟合时的各个相的标度因子 S_n,根据式(9.10)可求得各个相在混合试样中的含量. 经 ZnO,Cr_2O_3,Al_2O_3,Si 等混合试样的测试结果,其误差小于1%[36].

如果试样中含有非晶相或未知物相,则无法应用式(9.10)进行定量相分析. 必须在混合试样中加入一已知量的标样,例如 Si 或 Al_2O_3 等作为内标,从标样的标度因子 S,根据式(9.9),求解常数 K,从而可以求得试样中其他已知结构的结晶相的含量. 非晶相或未知物相的含量可从晶态物质的总含量与1的差值求得.

对于德拜-谢乐衍射几何,如果 $\mu r < 1$(r 为圆柱状试样半径),式(9.9)和式(9.10)仍可应用[39,40]. 式(9.6)对试样中各物相求和时,每一相标度因子 S_n 的吸收校正系数相同,对式(9.9)和式(9.10)没有影响. 对其他的衍射几何试样吸收的校正必须考虑,但当 μr 很小,和/或所有相的衍射线在整个图谱中比较均匀地分布,在一般情况下,试样吸收也不太影响里特沃尔德法定量相分析结果.

9.8.4　晶粒尺寸和微应变的测定

里特沃尔德全谱拟合修正结构所修正的是两类参数:一类是结构参数,另一类是图形参数. 衍射线的峰形取决所用的设备和实验条件,以及与试样的微结构和其他性质有关. 这些结构的不完整性包括相干衍射畴的尺寸和形貌(晶粒尺寸效应)、由于内应变或组分的非化学配比产生的原子间距的变化、微孪生、堆积层错、位错以及原子无序等其他不完整性形式. 晶体不完整性对衍射峰形与峰宽的影响与衍射矢量的方向和大小有关,衍射线峰形参数与衍射角 2θ 和面间距 d 值的关系是不规则的.

试样的平均晶粒尺寸 D 和微应变参数 ε 与衍射线宽的关系并不复杂,然而测定过程却是一个复杂的数据处理过程. 实测衍射线峰形是众多因素卷积的结果. 必须通过图解法、傅里叶分析法、方差法等反卷积的方法,从中分离出与晶粒尺寸和微应变有关部分. 里特沃尔德全谱拟合法是设定各种参数使算出的衍射谱与实验测得衍射图谱符合的过程,是一个各种因素的合成过程[41,42]. X 射线衍射线峰形可用赝-沃伊格特(pV)函数和皮尔森 Ⅶ函数(PⅦ)满意地拟合. pV 函数和 PⅦ函数都是由高斯函数和洛伦兹函数按一定方式组合出来的(见表9.2). 高斯函数部分的线宽用式(4.16):$H_G = (U\tan^2\theta + V\tan\theta + W)^{\frac{1}{2}}$的 Caglioti 函数模拟,参数 U 与微应变和晶粒细化有关,V 和 W 只与仪器实验条件有关. 如果用无微应变和无晶粒细化加宽的试样作为标样,拟合线宽参数 U、V 和 W,在相同的实验条件下,拟

合无晶粒宽化,只有微应变试样的衍射峰形,拟合时设定仪器引起的线宽参数 V、W 不变,仅改变试样线宽参数的 U_S 值,则可按下式求出微应变参数 ε

$$\varepsilon = \pi\sqrt{\frac{U_S - U}{1440\ln 2}} \tag{9.11}$$

从式(9.11)计算的微应变参数 ε 是很粗略的. 因为 ε 值不但与峰形的高斯函数部分有关,它还与洛伦兹函数部分有关;同时应用 Caglioti 函数拟合过程中,峰宽参数 U、V、W 之间存在很高的相关性,不同的 U、V、W 的组合,可得出相同的结果.

衍射线宽的洛伦兹函数部分,可用 $H_L = \beta\sec\theta$ 来模拟. 由于晶粒细化衍射线宽化只与洛伦兹函数部分有关. 在相同的实验条件下,分别测定无晶粒细化标样和待测试样的衍射线宽参数 β_s 和 β(角度表示),用式(9.12)求晶粒平均尺寸 D,式中 λ 为波长

$$D = \frac{180}{\pi}\left(\frac{\lambda}{\beta - \beta_s}\right) \tag{9.12}$$

不同作者在不同情况下,对高斯函数峰形和洛伦兹函数峰形的线宽,使用不同的函数形式,其中常用的见表 9.2. Thompson 等人[43]对各项有关因素做了较全面的分析,给出衍射线半高宽 H_T 与高斯函数和洛伦兹函数线宽部分 H_G 和 H_L 的关系的表达式

$$H_T = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{0.2} \tag{9.13}$$

常数 A,B,C,D 值见表 9.2,晶粒尺寸宽化只与 H_L 部分有关,而微应变则与 H_G 和 H_L 两部分都有关,H_G、H_L 和 H_T 与衍射角 2θ 的关系见图 9.12.

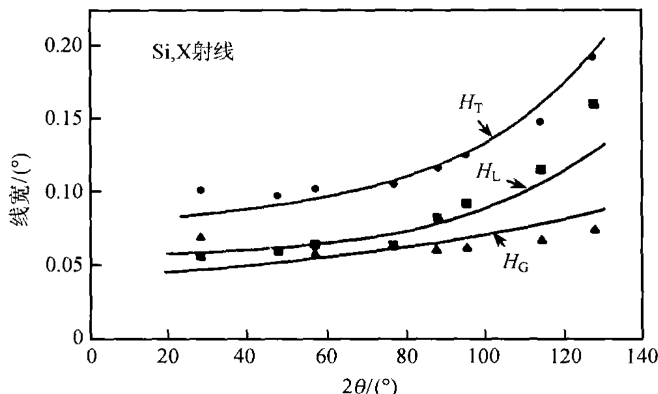


图 9.12 布拉格-布伦塔诺型 X 射线衍射仪收集的 Si 衍射数据,用里特沃尔德法拟合衍射线的半高宽 H_T,洛伦兹部分 H_L 和高斯部分 H_G 随衍射角 2θ 的变化[38]

在 Toraya[42,44]提出的用全谱拟合对重叠峰作反卷积的方法中,峰形参数用的是与实际衍射峰形有同样面积,同样峰高的矩形宽度表示的积分宽度 β. 对于赝-

沃伊格特函数,积分宽度β与半高宽H有如下关系:

$$H_{\mathrm{pV}} = \left[\frac{2}{\pi}\eta + (1-\eta)2\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\beta \tag{9.14}$$

式中η为赝-沃伊格特函数中的混合参数(见表9.2).

对于晶粒有两种模型表述,一种是各向同性的球形;另一种是各向异性,如圆柱状或圆片状. 对于球形,设其直径为D,它引起的积分宽度β_d随$\sec\theta$变化;而由微应变引起的积分宽度β_e,则随$\tan\theta$变化. 如果它们均为洛伦兹峰形,则总宽度β与β_d和β_e的关系为

$$\beta = \beta_d + \beta_e = \frac{4\lambda}{3D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \tag{9.15}$$

式(9.15)中的晶粒直径D和微应变参数ε是里特沃尔德法中的拟合参数.

对于直径为D_C,长度为h的圆柱状晶粒,设φ为圆柱体轴与散射矢量间的夹角,则

$$\left.\begin{aligned}
&\varphi = 0, && \beta = \lambda/(h\cos\theta)\\
&0 < \varphi \leqslant \alpha, && \beta = \left(\frac{\pi\sin\varphi}{D_C}\right)\left[\frac{8}{3} + 2q\cos^{-1}q - \frac{\sin^{-1}q}{2q}\right.\\
& && \left.\quad - \frac{5}{2}(1-q^2)^{1/2} + \frac{1}{3}(1-q^2)^{3/2}\right]^{-1}\left(\frac{\lambda}{\cos\theta}\right)\\
&\alpha < \varphi \leqslant \pi/2, && \beta = \frac{\pi\sin\varphi}{D_C}\left[\frac{8}{3} - \frac{\pi D_C\cot\varphi}{4h}\right]^{-1}(\lambda/\cos\theta)
\end{aligned}\right\} \tag{9.16}$$

其中$\alpha = \tan^{-1}(D_C/h)$,$q = \frac{h}{D_C}\tan\varphi$. 在式(9.16)中,圆柱状晶粒的直径$D_C$和长度$h$是拟合参数.

参考文献[42]以CeO_2(NIST标准物质674)作标样,标定仪器宽化函数. 测定了水热法合成的$Ca_5(PO_4)_3OH$无微应变试样的晶粒度,收集了$2\theta = 20° \sim 80°$粉末衍射数据. $Ca_5(PO_4)_3OH$属六角晶系,点阵常数$a = 9.424$Å,$c = 6.881$Å. 假设晶粒为球形和圆柱状两种情况,分别用式(9.15)和式(9.16)计算晶粒度. 最小二乘方法拟合结果见表9.6. 透视电镜观察$Ca_5(PO_4)_3OH$晶粒为圆柱状,与X射线衍射结果相一致.

表9.6　圆柱状与圆球$Ca_5(PO_4)_3OH$修正结果的参数和剩余方差因子的比较

晶粒形状	D_C/Å	h/Å	h/D_C	η	R_P/%	R_{WP}/%
圆柱形	327(2)	943(16)	2.9	0.586(7)	4.2	6.3
球形	461(Å)		1.0	0.68(2)	8.8	12.9

9.8.5　与高分辨电镜结合测定晶体结构

目前高分辨电镜的分辨率可优于1Å,试样约为100Å厚,粉末试样通常可满足

这一目的. 薄片二维点阵像近似表示晶体投影的电荷密度,所以点阵像的反差主要取决于重元素的贡献. 试样中重元素的位置如果知道的话,就有可能作为里特沃尔德法的起始原子参数,结合差值傅里叶合成求解轻原子位置,对晶体结构进行尝试修正. Jacobson 等[45]曾用高分辨电镜与粉末中子衍射峰形拟合法相结合测定了 $BaCoO_{2.6}$的晶体结构. 它是与钙钛矿型相关的 12 层堆积结构.

§9.9 里特沃尔德法的应用极限与仪器分辨率

峰形分析的基础是将重叠的衍射峰分开. 为了能够正确地分开重叠峰,仪器的分辨率起着十分重要的作用. 对于分辨率 2θ 为 0.1°的仪器,衍射线仅限于颗粒尺寸效应宽化,对于点阵常数 $a=24$Å 的简单立方晶体,辐射波长为 1.54Å. 在相邻衍射线可以分开的情况下,可收集 640 条衍射线(在 $0°<2\theta<120°$范围). 衍射线数与变量之比为 3:1,约可测定 213 个变量. 按同样的计算,如选用分辨率 2θ 为 0.3°的仪器,其可测定的极限变量就骤降为 75 个,这个数目只能修正结构不太复杂的晶体.

图形拟合修正结构在用最小二乘方法计算之前,必须扣除背底. 背底通常靠比较明显的部分进行估算,在较高的衍射角,散射密度增加($2\theta=90°$为最大),仪器分辨率变坏,衍射图可能得不到真正的背底,其背底只能靠低角度衍射线背底的明显部分外推,这个问题对于低分辨率的仪器尤为严重. 这可能导致德拜-沃勒因子的系统误差,以致所得温度因数毫无意义. 减小背底的方法可以在探测器前面加一单色器,只收集弹性散射,可将非弹性散射明显地除去,降低背底,提高信号与噪声比. 它的缺点是大大增加实验时间.

§9.10 离子晶体的键价理论与晶体结构

9.10.1 键价理论简介

鲍林(Pauling)在 20 世纪 20 年代根据大量含氧酸盐的结构资料,总结了关于离子化合物的结构的经验规则[46]. 这些结构规则对于无机盐离子化合物的结构化学规律的总结和研究起着重大的推动作用. 其中电价规则则是结构规则的核心. 电价规则可概述为:在一个稳定的离子化合物的结构中,每一阴离子的电价等于或近似等于从邻近的阳离子至该阴离子的各静电键强度(简称键强)的总和

$$V=\sum_i \zeta_i=\sum_i \frac{v_i}{n_i} \tag{9.17}$$

式中 V 为阴离子的电价数(元素的原子价),ζ_i 是 i 种阳离子至每一配位阴离子的

静电键强度,它定义为 v_i/n_i(其中 v_i 是 i 种阳离子的电价数,n_i 为 i 种阳离子对周围近邻阴离子的配位数).

在鲍林电价规则的基础上,进一步发展成为键价理论[47~51],使鲍林电价规则向更定量方向发展.

鲍林的电价规则中的键强及键强总和,在键价理论中称为键价及键价总和.键价有正价和负价之分,键价总和对正离子和负离子均可适用. 鲍林电价规则将正离子的电价均匀地分配在与其相连接的阴离子诸键上,这是电价规则主要的不足之处. 键价理论正是在这一点上弥补了电价规则的缺陷,进行了发展. 键价理论在保持电价规则中键强总和与原子价相关这一原理前提下,允许正离子或负离子所连接的诸键的键价作不均匀的分配. 在键价理论中的键价高低是键的强弱的量度,键价愈高,其键长愈短. 长键对应于低键价,短键对应于高键价.

9.10.2　键价理论的经验参数

根据键价理论,原子的电价将分配在它所参与的诸键上,使每个键均具有一定的键价 v,并符合加和规则,即符合每个原子所连接的诸键的键价之和等于该原子的原子价,而键价与键长密切相关,根据大量的离子键化合物的结构资料,布朗(Brown)提出了键价与键长的指数关系:

$$v = (r/r_0)^{-N} \tag{9.18}$$

或

$$v = \exp\left(-\frac{r-r_0}{B}\right) \tag{9.19}$$

式中 v 为键价,r 为键长,r_0 与 N(或 r_0 与 B)是与原子种类,价态有关系的经验常数(是根据大量已知结构资料拟合所得的常数),键价参数 r_0 是 $v=1$ 时的 r 值,故可称为单价键长. N 为大于 1 的正数值,N 越大,键价 v 随 r 的变化也就越敏感.

设 v_{ij}为 i 与 j 两原子间的键价. 根据键价理论的加和规则,i 原子的原子价 V_i 等于 i 原子对邻近 j 原子键价 v_{ij}的总和:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \tag{9.20}$$

各种不同价态的阳离子与 O,F,Cl,Br,I,S,N,C 等元素间所生成的键,拟合出的 r_0,N,B 值按阳离子的原子序排列见表 9.7(a) ~ 表 9.7(d). 表中元素后面括号中的罗马数字代表具有不同价态阳离子的价态.

例如:高 T_C 超导相 $YBa_2Cu_3O_7$ 属正交晶系[52],空间群为 $Pmmm$,点阵常数 $a=3.893$Å,$b=3.813$Å,$c=11.687$Å,T_C 转变温度 93K. 用里特沃尔德法拟合得结构参数见表 9.8,其原子间距即键长见表 9.9,晶体结构见图 9.13.

应用键价与键长的指数关系式(9.18),从表 9.7 查得,Y^{3+},Ba^{2+},Cu^{2+}对 O 的参数值 r_0 与 N 分别为

表 9.7(a) 金属阳离子与氧成键的 r_0/Å，N 和 B 值[49]

与氧成键	r_0	N	B	与氧成键	r_0	N	B
H	0.87	2.2		Mn(Ⅶ)	1.780	(5.43)	
Li - B	1.378	4.065		Mn(Ⅳ)	(1.774)	(5.2)	
Li	1.292		0.48	Mn(Ⅲ)	1.769	5.5	
Be	1.374		0.38		1.75		0.40
B	1.366		0.37	Mn(Ⅱ)	1.798	5.6	
C	1.37	4.4		Fe(Ⅲ)	1.780	5.7	
	1.40		0.26		1.74		0.38
N	1.43	4.0		Fe(Ⅱ)	1.764	5.5	
	1.41		0.39	Co(Ⅳ)	(1.770)	(5.7)	
Na - S(Ⅵ)	1.622	4.29		Co(Ⅱ)	1.727	5.6	
Na	1.661		0.44		1.655		0.42
Mg	1.636		0.42	Ni(Ⅱ)	1.680	(5.4)	
Al	1.644		0.38	Cu(Ⅱ)	1.718	6.0	
Si	1.63		0.36		1.65		0.40
P	1.62		0.36	Zn(Ⅱ) - As(Ⅴ)	1.746	6.05	
S(Ⅵ)	1.614		0.36	Zn(Ⅱ)	1.675		0.39
S(Ⅳ)	1.629	4.6		Ga(Ⅲ)	1.73		0.38
Cl(Ⅶ)	1.622	4.7		Ge(Ⅳ)	1.75		0.33
K	2.276	9.1		As(Ⅴ)	1.77		0.41
	1.84		0.48	Se(Ⅵ)	1.775	5.0	
Ca	1.909	5.4		Se(Ⅳ)	1.796	4.0	
	1.896		0.41	Rb	2.220	7.0	
Sc	1.865	5.4		Sr	2.143	7.0	
	1.877		0.35	Y(Ⅲ)	2.070	7.0	
	1.890		0.336		2.047		0.340
Ti(Ⅳ)	1.806	5.2		Zr(Ⅳ)	1.950	6.0	
	1.78		0.43	Zr(Ⅲ - Ⅳ)	1.962		0.326
Ti(Ⅲ - Ⅳ)	1.823		0.324	Nb(Ⅴ)	1.907	5.0	
Ti(Ⅲ - Ⅳ)	(1.789)	(5.2)		Nb(Ⅲ - Ⅳ)	1.921		0.319
V(Ⅴ)	1.791	5.1		Mo(Ⅱ - Ⅵ)	1.882	6.0	
	1.77		0.34	Mo(Ⅴ - Ⅵ)	1.872		0.290
	1.81		0.34	Mo(Ⅲ - Ⅵ)	1.890		0.314
V(Ⅲ - Ⅴ)	1.790		0.319	Mo(Ⅵ)	1.90		0.33
V(Ⅳ - Ⅴ)	1.770	(5.2)			1.882	6.0	
V(Ⅲ)	(1.762)	(5.2)		Mo(Ⅱ)	1.835	5.0	
Cr(Ⅵ)	1.787	(5.0)		Ag(Ⅰ)	1.946	7.4	
	1.79		0.34	Cd	1.990	7.4	
Cr(Ⅲ - Ⅵ)	1.772		0.315	In(Ⅲ)	1.959	(7.0)	
Cr(Ⅴ)	(1.769)	(5.2)		Sn(Ⅳ)	1.955	8.1	
Cr(Ⅳ)	(1.770)	(5.2)		Sn(Ⅱ)	1.860	4.5	
Cr(Ⅲ)	1.733	(5.2)					

续表

与氧成键	r_0	N	B	与氧成键	r_0	N	B
Sb(Ⅴ)	1.911	(6.0)		Hf(Ⅳ)	(1.950)	(6.0)	
Sb(Ⅲ)	1.910	4.5			1.955		0.325
Te(Ⅵ)	1.911	(7.0)		Ta(Ⅴ)	(1.907)	(5.0)	
Te(Ⅳ)	1.933	4.5		Ta(Ⅲ－Ⅴ)	1.918		0.318
I(Ⅶ)	(1.942)	(5.8)		W(Ⅵ)	1.904	6.0	
I(Ⅴ)	1.967	4.5			1.91		0.36
Xe(Ⅵ)	1.971	4.5		W(Ⅲ－Ⅵ)	1.898		0.315
Cs	2.335	6.6		Re(Ⅶ)	1.910	6.0	
Ba	2.297	7.0		Hg(Ⅱ)	1.983	6.5	
La(Ⅲ)	2.167	6.5		Tl(Ⅲ)	2.000	6.0	
	2.200		0.339	Tl(Ⅰ)	2.100	6.0	
Ce(Ⅳ)	2.117		0.326	Pb(Ⅱ)	2.044	5.5	
Ce(Ⅲ)	2.160	6.5		Bi(Ⅲ)	2.010	5.0	
	2.180		0.338	Ac(Ⅲ)	2.29		0.35
Pr(Ⅳ)	2.099		0.325	Th(Ⅳ)	2.181		0.35
Pr(Ⅲ)	2.150	6.5		Pa(Ⅴ)	2.11		0.35
	2.164		0.338	Pa(Ⅳ)	2.147		0.35
Nd(Ⅲ)	2.137	6.5		U(Ⅵ)	2.059	4.3	
	2.147		0.337		2.083		0.35
Pm(Ⅲ)	2.120	6.5		U(Ⅴ)	2.10		0.35
	2.132		0.337	U(Ⅳ)	2.126		0.35
Sm(Ⅲ)	2.107	6.5		Np(Ⅶ)	2.06		0.35
	2.118		0.337	Np(Ⅵ)	2.07		0.35
Eu(Ⅲ)	2.090	6.5		Np(Ⅴ)	2.09		0.35
	2.106		0.337	Np(Ⅳ)	2.110		0.35
Gd(Ⅲ)	2.077	6.5		Pu(Ⅶ)	2.05		0.35
	2.096		0.335	Pu(Ⅵ)	2.06		0.35
Tb(Ⅳ)	2.017		0.325	Pu(Ⅴ)	2.08		0.35
Tb(Ⅲ)	2.065	6.5		Pu(Ⅳ)	2.094		0.35
	2.080		0.335	Pu(Ⅲ)	2.142		0.35
Dy(Ⅲ)	2.053	6.5		Am(Ⅵ)	2.05		0.35
	2.067		0.335	Am(Ⅴ)	2.07		0.35
Ho(Ⅲ)	2.041	6.5		Am(Ⅳ)	2.083		0.35
	2.054		0.335	Am(Ⅲ)	2.131		0.35
Er(Ⅲ)	2.029	6.5		Cm(Ⅳ)	2.077		0.35
	2.041		0.335	Cm(Ⅲ)	2.117		0.35
Tm(Ⅲ)	2.020	6.5		Bk(Ⅳ)	2.067		0.35
	2.028		0.335	Bk(Ⅲ)	2.103		0.35
Yb(Ⅲ)	2.012	6.5		Cf(Ⅳ)	2.056		0.35
	2.016		0.335	Cf(Ⅲ)	2.089		0.35
Lu(Ⅲ)	2.004	6.5		Es(Ⅲ)	2.075		0.35
	2.004		0.333				

表 9.7(b) 金属阳离子与氟成键的 r_0/Å, N 和 B 值[49]

与氟成键	r_0	N	B	与氟成键	r_0	N	B
Li - B	1.288	3.9		Eu(Ⅲ)	1.933		0.40
C	1.288	4.4		Gd(Ⅲ)	1.916		0.40
Na - S(Ⅵ)	1.532	4.29		Tb(Ⅳ)	1.878		0.40
S(Ⅳ)	1.550	3.8		Tb(Ⅲ)	1.903		0.40
K	1.420	3.27		Dy(Ⅲ)	1.889		0.40
Ca	1.889	6.0		Ho(Ⅲ)	1.879		0.40
Ti(Ⅳ)	1.776	6.7		Er(Ⅲ)	1.869		0.40
Cr(Ⅲ)	1.770	6.5		Tm(Ⅲ)	1.859		0.40
Mn(Ⅲ)	1.69	5.5		Yb(Ⅲ)	1.851		0.40
Mn(Ⅱ)	1.72	5.6		Lu(Ⅲ)	1.843		0.40
Cu(Ⅱ)	2.05	5.6		Hf(Ⅳ)	1.820		0.40
Zn(Ⅱ) - Se(Ⅵ)	1.605	4.69		Re(Ⅴ)	1.77	4.5	
Se(Ⅳ)	1.87	4.0		Pt(Ⅴ)	1.868	5.0	
Rb	1.81	4.48		Au(Ⅴ)	1.80	5.1	
Sr	1.81	4.48		Ac(Ⅲ)	2.10		0.40
Nb(Ⅴ)	1.81	4.48		Th(Ⅳ)	2.049		0.40
Mo(Ⅵ)	1.81	4.48		Pa(Ⅴ)	2.007		0.40
Ru(Ⅴ)	(1.818)	(10)		Pa(Ⅳ)	2.025		0.40
Rh(Ⅴ)	1.79	5.5		U(Ⅵ)	1.981		0.40
Pd(Ⅳ)	1.758	5.5		U(Ⅴ)	1.988		0.40
In(Ⅲ)	1.835	6.3		U(Ⅳ)	2.002		0.40
Sn(Ⅳ)	1.846	6.3		U(Ⅲ)	2.023		0.40
Sn(Ⅱ)	1.739	3.5		Np(Ⅵ)	1.968		0.40
Sb(Ⅴ)	1.83	7.3		Np(Ⅴ)	1.973		0.40
Sb(Ⅲ)	1.772	3.7		Np(Ⅳ)	1.985		0.40
Te(Ⅵ)	1.820	6.3		Np(Ⅲ)	2.004		0.40
Te(Ⅳ)	1.779	3.5		Pu(Ⅵ)	1.956		0.40
I(Ⅶ)	1.820	6.3		Pu(Ⅴ)	1.960		0.40
I(Ⅴ)	1.81	3.5		Pu(Ⅳ)	1.969		0.40
Xe(Ⅵ)	1.838	3.33		Pu(Ⅲ)	1.992		0.40
Xe(Ⅳ)	1.82	3.8		Am(Ⅵ)	1.946		0.40
Xe(Ⅱ)	1.94	6.0		Am(Ⅴ)	1.949		0.40
Cs	1.904	4.61		Am(Ⅳ)	1.955		0.40
Ba	1.906	4.5		Am(Ⅲ)	1.978		0.40
La(Ⅲ)	2.024		0.40	Cm(Ⅳ)	1.942		0.40
Ce(Ⅳ)	1.974		0.40	Cm(Ⅲ)	1.961		0.40
Ce(Ⅲ)	2.003		0.40	Bk(Ⅳ)	1.931		0.40
Pr(Ⅲ)	1.989		0.40	Bk(Ⅲ)	1.950		0.40
Nd(Ⅲ)	1.975		0.40	Cf(Ⅳ)	1.921		0.40
Pm(Ⅲ)	1.960		0.40	Cf(Ⅲ)	1.940		0.40
Sm(Ⅲ)	1.944		0.40				

表 9.7(c)　金属阳离子与氯、溴成键的 r_0/Å,N 和 B 值[49]

与氯成键	r_0	N	B	与氯成键	r_0	N	B
Cr(Ⅲ)	2.03	5.2		Lu(Ⅲ)	2.328		0.40
Fe(Ⅲ)	2.07	(5.2)		Hg(Ⅱ)	2.21	6.5	
Cu(Ⅱ)	1.985	5.2		Ac(Ⅲ)	2.60		0.40
Rb	2.310	5.6		Th(Ⅳ)	2.52		0.40
Cd	2.186	(6.0)		Pa(Ⅴ)	2.45		0.40
Cs	3.02	12.8		Pa(Ⅳ)	2.49		0.40
La(Ⅲ)	2.512		0.40	U(Ⅵ)	2.42		0.40
Ce(Ⅲ)	2.490		0.40	U(Ⅴ)	2.43		0.40
Pr(Ⅲ)	2.469		0.40	U(Ⅳ)	2.47		0.40
Nd(Ⅲ)	2.459		0.40	U(Ⅲ)	2.494		0.40
Pm(Ⅲ)	2.449		0.40	Np(Ⅴ)	2.42		0.40
Sm(Ⅲ)	2.433		0.40	Np(Ⅳ)	2.46		0.40
Eu(Ⅲ)	2.422		0.40	Np(Ⅲ)	2.476		0.40
Gd(Ⅲ)	2.412		0.40	Pu(Ⅳ)	2.44		0.40
Tb(Ⅲ)	2.394		0.40	Pu(Ⅲ)	2.457		0.40
Dy(Ⅲ)	2.384		0.40	Am(Ⅲ)	2.448		0.40
Ho(Ⅲ)	2.368		0.40	Cm(Ⅲ)	2.437		0.40
Er(Ⅲ)	2.357		0.40	Bk(Ⅲ)	2.423		0.40
Tm(Ⅲ)	2.347		0.40	Cf(Ⅲ)	2.409		0.40
Yb(Ⅲ)	2.338		0.40				
与溴成键	r_0	N	B	与溴成键	r_0	N	B
Rb	2.765	6.4		Yb(Ⅲ)	2.488		0.40
Cd	2.211	4.6		Lu(Ⅲ)	2.479		0.40
La(Ⅲ)	2.659		0.40	Pb(Ⅱ)	2.57	6.2	
Ce(Ⅲ)	2.646		0.40	Ac(Ⅲ)	2.75		0.40
Pr(Ⅲ)	2.628		0.40	Th(Ⅳ)	2.68		0.40
Nd(Ⅲ)	2.611		0.40	Pa(Ⅴ)	2.58		0.40
Pm(Ⅲ)	2.594		0.40	Pa(Ⅳ)	2.66		0.40
Sm(Ⅲ)	2.579		0.40	U(Ⅳ)	2.60		0.40
Eu(Ⅲ)	2.567		0.40	U(Ⅲ)	2.64		0.40
Gd(Ⅲ)	2.559		0.40	Np(Ⅲ)	2.62		0.40
Tb(Ⅲ)	2.541		0.40	Pu(Ⅲ)	2.60		0.40
Dy(Ⅲ)	2.530		0.40	Am(Ⅲ)	2.59		0.40
Ho(Ⅲ)	2.518		0.40	Cm(Ⅲ)	2.58		0.40
Er(Ⅲ)	2.508		0.40	Bk(Ⅲ)	2.56		0.40
Tm(Ⅲ)	2.498		0.40	Cf(Ⅲ)	2.55		0.40

表 9.7(d) 金属阳离子与碘、硫、氮、碳成键的 r_0/Å, N 和 B 值[49]

与碘成键	r_0	N	B	与碘成键	r_0	N	B
Rb	2.913	6.4		Tb(Ⅲ)	2.772		0.40
Ag(Ⅰ)	1.88	3.34		Dy(Ⅲ)	2.764		0.40
Cd	2.383	4.6		Ho(Ⅲ)	2.759		0.40
Te(Ⅳ)	2.769	6.84	0.438	Er(Ⅲ)	2.750		0.40
La(Ⅲ)	2.877		0.40	Tm(Ⅲ)	2.740		0.40
Ce(Ⅲ)	2.866		0.40	Yb(Ⅲ)	2.735		0.40
Pr(Ⅲ)	2.850		0.40	Lu(Ⅲ)	2.731		0.40
Nd(Ⅲ)	2.835		0.40	Th(Ⅳ)	2.92		0.40
Pm(Ⅲ)	2.820		0.40	U(Ⅲ)	2.87		0.40
Sm(Ⅲ)	2.805		0.40	Np(Ⅲ)	2.85		0.40
Eu(Ⅲ)	2.793		0.40	Pu(Ⅲ)	2.84		0.40
Gd(Ⅲ)	2.784		0.40				
与硫成键	**r_0**	**N**	**B**	**与硫成键**	**r_0**	**N**	**B**
C	1.82	5.0		Mo(Ⅴ)	2.224	5.6	
N	1.69	5.6		Mo(Ⅳ)	2.201	5.0	
Na-P	2.133	5.38		Mo(Ⅲ)	2.167	5.8	
K	2.651	9		Pd(Ⅱ)	2.08	6	
Ca	2.28	(5)		Ag(Ⅰ)	2.08	5.8	
V(Ⅳ-Ⅴ)	2.217	5.6		Cd	2.27	6	
V(Ⅲ)	2.14	5.6		In(Ⅲ)	2.34	6.2	
Cr(Ⅱ-Ⅲ)	2.10	5.2		Sn(Ⅳ)	2.39	5.8	
Mn(Ⅱ-Ⅳ)	2.19	6.15		Sn(Ⅱ)	2.38	5.8	
Fe(Ⅲ)	2.138	5.35		Sb(Ⅲ-Ⅴ)	2.45	6	
Fe(Ⅱ)	2.064	5.35		Te(Ⅳ)	2.46	6.4	
	2.141	6.81		Te(Ⅱ)	2.37	5.7	
Co(Ⅲ)	1.98	(5)		Ba	2.297	7.0	
Co(Ⅱ)	1.90	(5)		Yb(Ⅲ)	2.26	4	
Ni(Ⅱ)	1.95	5.35		Lu(Ⅲ)	2.26	(4)	
Cu(Ⅱ)	2.095	7.15		Ta(Ⅴ)	2.35	5.8	
Cu(Ⅰ)	1.978	8.2		Hg	2.223	5	
Zn	2.08	(5)		Tl(Ⅰ)	2.22	5	
Ga	2.18	6.2		Pb(Ⅱ)	2.565	7.9	
Ge	2.21	(2.35)		Bi(Ⅲ)	2.6	8	
As(Ⅲ-Ⅴ)	2.28	4.3		Pt(Ⅱ)	2.06	(6)	
Mo(Ⅵ)	2.320	6.6					
与氮成键	**r_0**	**N**	**B**	**与氮成键**	**r_0**	**N**	**B**
P	1.70	4.8		Mo(Ⅳ)	1.926	(5)	
Mo(Ⅵ)	1.950	5.75		Mo(Ⅲ)	1.980	(13.4)	
Mo(Ⅴ)	1.893	5.1		Tl(Ⅲ)	2.10	6	
与碳成键	**r_0**	**N**	**B**	**与碳成键**	**r_0**	**N**	**B**
C	1.543	4.45		S(Ⅳ)	1.90	4.3	
N	1.462	4.0		Cr(Ⅴ)	2.02	6.2	
Na-S(Ⅵ)	1.869	4.29		Sn(Ⅳ)	2.17	3.5	

表 9.8　$YBa_2Cu_3O_7$ 结构参数[52]

原子	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
x	0.5	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5
y	0.5	0.5	0	0	0	0	0.5	0
z	0.5	0.185	0	0.361	0.155	0.381	0.381	0
B/Å^2	0.65	0.85	0.91	0.71	2.5	0.41	0.31	0.80

表 9.9　$YBa_2Cu_3O_7$ 原子间距[52]

离子对	原子间距/Å
Y－4O(4)	2.396
Y－4O(3)	2.361
Ba－4O(2)	2.747
Ba－2O(4)	3.003
Ba－2O(5)	2.881
Ba－2O(3)	2.981
Cu(1)－2O(2)	1.812
Cu(1)－2O(5)	1.947
Cu(2)－1O(2)	2.403
Cu(2)－2O(4)	1.921
Cu(2)－2O(3)	1.961

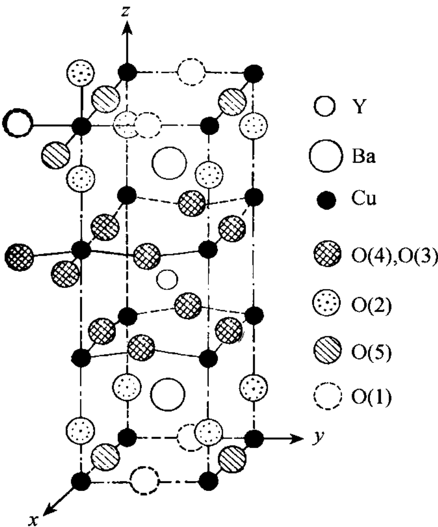


图 9.13　$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体结构

	Y^{3+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}
r_0/Å	2.070	2.297	1.718
N	7.0	7.0	6.0

从而计算得 Y,Ba,Cu,O 的原子价分别为

$$Y: 4 \times \left(\frac{2.070}{2.396}\right)^7 + 4 \times \left(\frac{2.070}{2.361}\right)^7 = 1.437 + 1.593 = 3.030$$

$$Ba: 4 \times \left(\frac{2.297}{2.747}\right)^7 + 2 \times \left(\frac{2.297}{3.003}\right)^7 + 2 \times \left(\frac{2.297}{2.881}\right)^7 + 2 \times \left(\frac{2.297}{2.981}\right)^7$$

$$= 1.143 + 0.306 + 0.410 + 0.323 = 2.182$$

Cu 在结构中占据两种等效点系

$$Cu(1): 2 \times \left(\frac{1.718}{1.812}\right)^6 + 2 \times \left(\frac{1.718}{1.947}\right)^6 = 1.453 + 0.944 = 2.397$$

$$Cu(2): \left(\frac{1.718}{2.403}\right)^6 + 2 \times \left(\frac{1.718}{1.921}\right)^6 + 2 \times \left(\frac{1.718}{1.961}\right)^6$$

$$= 0.134 + 1.023 + 0.904 = 2.061$$

O 在结构中可占据的五种等效位置如下：

O(2)离子近邻有 1Cu(1) +1Cu(2) +4Ba,O(3)和 O(4)近邻有 2Cu(2) +2Y +2Ba,O(5)近邻有 2Cu(1) +4Ba,因此它们的原子价分别为 2.004,2.024,2.048 和 1.764. O(1)在正交晶系超导相中是空位.

从计算结果可见,除 Cu(1)价态偏高,O(5)价态偏低外,其他离子基本上与其正常的原子价是一致. 这个结果也是可以理解的,因为如果按正常价计算,氧的含量应为 6.5,而不应该接近于 7. 因此在 $YBa_2Cu_3O_7$ 的结构中应存在部分三价的 Cu^{3+},或是部分氧离子小于二价,而 O(5)价态低于 2,可能与氧离子在这个位置的占有率小于 1 有关.

9.10.3 键价经验关系式的简化

1. *离子键价的单参数关系式* 应用式(9.18)和式(9.19)同样都可以计算离子的键价 v,但从表 9.7 可见,对不同的离子,式(9.19)中的 B 值接近于常数,经修正 B 取 0.37,其偏差不超过 0.05,而式(9.18)则不然. 取 B 为常数,式(9.19)优于式(9.18),计算离子的键价只需要一个常数 r_0.

从无机晶体结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)中选择阳离子周围具有等键长、且相同的配位阴离子的化合物,如其配位数为 n,结合式(9.19)和式(9.20)可得：

$$v_{ij} = V_i/n = \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{0.37}\right) \tag{9.21}$$

从具有同一离子对不同化合物的结构数据,根据式(9.21),计算 r'_0,而后取平均值,即可得出该离子对最佳的常数 r'_0 值. 从不同结构,同一离子所计算的 r'_0 值的标准偏差 σ',除了碱金属 $\sigma' \sim 0.09$Å 外,其他离子在一般情况下 σ' 为 0.01 ~ 0.05Å. 对于某一离子对,当用于计算 r'_0 的阳离子周围离子数值超过 10 时,其标

准偏差 σ_e 通常不超过 0.01Å. 当用于计算 r'_0 的晶体结构剩余方差因子 R 小于 0.12 时,一般情况下 σ'都较小. 然而碱金属离子 r'_0 的偏差却较大,这说明碱金属阳离子的周围配位情况存在有物理偏差,而不仅仅是实验误差.

根据简化后的键价与键长的经验关系式,i 原子的原子价 V_i 为:

$$V_i = \sum_j \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{0.37}\right) \tag{9.22}$$

布朗等[50]从 ICSD 数据库 15371 个不同阳离子配位的化合物中拟合计算出 750 个 r'_0 值. 其中 142 个比较可靠的按元素符号英文顺序排列的 r'_0 值见表9.10. 在表 9.10 中计算 r'_0 值所用的阳离子周围离子数目取值 $n \geqslant 10$,标准偏差 $\sigma_e \leqslant$ 0.01Å.

表 9.10　$B=0.37$,键价参数 r'_0/Å 准标偏差 σ'/Å 和 n 值

离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*	离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*
Ag 1	O - 2	1.842(9)	0.063	48 *R*	Cr 3	O - 2	1.724(4)	0.022	37 *R*
Ag 1	S - 2	2.119(7)	0.042	42 *R*	Cr 6	O - 2	1.794(2)	0.020	80 *R*
Al 3	Cl - 1	2.032(7)	0.037	30	Cs 1	Cl - 1	2.791(10)	0.071	48 *R*
Al 3	F - 1	1.545(2)	0.007	22 *R*	Cs 1	O - 2	2.417(10)	0.078	60 *R*
Al 3	O - 2	1.651(2)	0.037	397 *R*	Cu 1	I - 1	2.108(10)	0.034	13
As 3	O - 2	1.789(5)	0.023	24 *R*	Cu 1	S - 2	1.898(3)	0.037	131 *R*
As 3	S - 2	2.272(4)	0.022	26 *R*	Cu 2	F - 1	1.594(4)	0.020	28 *R*
As 5	F - 1	1.620(10)	0.038	16 *R*	Cu 2	O - 2	1.679(2)	0.032	197 *R*
As 5	O - 2	1.767(3)	0.028	86 *R*	Cu 2	S - 2	2.054(5)	0.018	12
B 3	F - 1	1.281(3)	0.009	11 *R*	D 1	O - 2	0.927(6)	0.041	51 *R*
B 3	O - 2	1.371(1)	0.019	436 *R*	Dy 3	O - 2	2.001(9)	0.033	14 *R*
Ba 2	F - 1	2.188(6)	0.031	30	Er 3	F - 1	1.904(6)	0.018	10
Ba 2	O - 2	2.285(4)	0.063	254 *R*	Er 3	O - 2	1.988(7)	0.030	20 *R*
Ba 2	S - 2	2.769(7)	0.062	88	Eu 2	S - 2	2.584(10)	0.029	10
Be 2	F - 1	1.281(4)	0.019	22 *R*	Eu 3	O - 2	2.074(5)	0.016	11 *R*
Be 2	O - 2	1.381(3)	0.019	43 *R*	Fe 2	O - 2	1.734(3)	0.037	153 *R*
Bi 3	O - 2	2.094(9)	0.061	52 *R*	Fe 3	C - 2	1.689(10)	0.032	11
Bi 3	S - 2	2.570(3)	0.015	20 *R*	Fe 3	F - 1	1.679(5)	0.028	27
C 4	N - 3	1.442(4)	0.017	18	Fe 3	O - 2	1.759(3)	0.038	204 *R*
C 4	O - 2	1.390(2)	0.017	72 *R*	Fe 3	S - 2	2.149(6)	0.022	13 *R*
Ca 2	F - 1	1.842(8)	0.031	15 *R*	Ga 3	O - 2	1.730(3)	0.022	54 *R*
Ca 2	O - 2	1.967(2)	0.052	450 *R*	Ga 3	S - 2	2.163(4)	0.013	13 *R*
Cd 2	Cl - 1	2.212(9)	0.030	12	Ge 4	O - 2	1.748(2)	0.025	181 *R*
Cd 2	O - 2	1.904(4)	0.035	93 *R*	Ge 4	S - 2	2.217(4)	0.020	22 *R*
Cd 2	S - 2	2.304(4)	0.014	15 *R*	H 1	N - 3	0.885(6)	0.100	243 *R*
Cl 7	O - 2	1.632(5)	0.029	30 *R*	H 1	O - 2	0.882(3)	0.111	1443 *R*
Co 2	Cl - 1	2.033(8)	0.026	11 *R*	Hg 2	O - 2	1.972(9)	0.060	44 *R*
Co 2	O - 2	1.692(5)	0.039	65 *R*	Hg 2	S - 2	2.308(6)	0.027	20
Co 3	C - 2	1.634(2)	0.007	10	Ho 3	O - 2	2.025(5)	0.023	21 *R*
Cr 3	F - 1	1.657(5)	0.018	16	I 5	O - 2	2.003(8)	0.050	36 *R*

续表

离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*	离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*
In 3	F - 1	1.792(9)	0.028	11	S 4	O - 2	1.644(9)	0.033	16
In 3	O - 2	1.902(8)	0.050	36 *R*	S 6	O - 2	1.624(1)	0.019	243 *R*
In 3	S - 2	2.370(3)	0.017	37 *R*	Sb 3	F - 1	1.883(7)	0.023	13 *R*
K 1	Cl - 1	2.519(8)	0.070	72	Sb 3	O - 2	1.973(4)	0.026	37 *R*
K 1	F - 1	1.992(7)	0.093	178	Sb 3	S - 2	2.474(5)	0.050	87
K 1	O - 2	2.132(4)	0.092	512	Sb 5	F - 1	1.797(5)	0.024	24 *R*
La 3	O - 2	2.172(5)	0.037	66 *R*	Sb 5	O - 2	1.942(8)	0.057	47
La 3	S - 2	2.643(5)	0.021	20	Sc 3	O - 2	1.849(5)	0.027	34 *R*
Li 1	F - 1	1.360(6)	0.038	44 *R*	Sc 3	S - 2	2.321(5)	0.017	14
Li 1	O - 2	1.466(3)	0.062	333	Se 4	O - 2	1.811(5)	0.022	21 *R*
Mg 2	F - 1	1.578(7)	0.026	15	Se 6	O - 2	1.788(2)	0.011	23 *R*
Mg 2	O - 2	1.693(3)	0.040	206 *R*	Si 4	C - 4	1.883(1)	0.006	37
Mn 2	Cl - 1	2.133(10)	0.037	16	Si 4	N - 3	1.724(3)	0.014	20 *R*
Mn 2	F - 1	1.698(5)	0.020	17 *R*	Si 4	O - 2	1.624(1)	0.018	988 *R*
Mn 2	O - 2	1.790(3)	0.033	173 *R*	Si 4	S - 2	2.126(4)	0.013	12 *R*
Mn 3	O - 2	1.760(5)	0.036	51 *R*	Sn 2	F - 1	1.925(10)	0.037	16
Mn 4	O - 2	1.753(6)	0.020	13 *R*	Sn 4	Cl - 1	2.276(6)	0.018	11
Mo 6	O - 2	1.907(2)	0.027	186 *R*	Sn 4	F - 1	1.843(9)	0.032	13
N 3	O - 2	1.361(9)	0.037	17 *R*	Sn 4	O - 2	1.905(8)	0.043	29 *R*
N 5	O - 2	1.432(2)	0.016	106 *R*	Sn 4	S - 2	2.399(4)	0.020	22 *R*
Na 1	F - 1	1.677(8)	0.089	126	Sr 2	O - 2	2.118(6)	0.078	192
Na 1	O - 2	1.803(3)	0.080	634 *R*	Ta 5	O - 2	1.920(5)	0.044	66 *R*
Na 1	S - 2	2.300(10)	0.056	31	Tb 3	O - 2	2.032(5)	0.021	17 *R*
Nb 5	O - 2	1.911(2)	0.031	228	Te 4	O - 2	1.977(2)	0.019	60 *R*
Nd 3	O - 2	2.105(5)	0.043	80	Te 6	O - 2	1.917(8)	0.053	46 *R*
Ni 2	F - 1	1.596(5)	0.020	18 *R*	Th 4	F - 1	2.068(4)	0.014	11 *R*
Ni 2	O - 2	1.654(4)	0.034	72 *R*	Ti 4	O - 2	1.815(4)	0.037	107 *R*
P 5	N - 3	1.704(4)	0.021	30 *R*	Tl 1	I - 1	2.822(8)	0.033	19
P 5	O - 2	1.617(1)	0.017	543 *R*	Tl 1	S - 2	2.545(8)	0.057	48
P 5	S - 2	2.145(10)	0.044	21 *R*	U 4	F - 1	2.038(6)	0.019	11 *R*
Pb 2	O - 2	2.112(4)	0.050	174 *R*	U 6	O - 2	2.075(6)	0.046	62 *R*
Pb 2	S - 2	2.541(6)	0.037	46 *R*	V 3	O - 2	1.743(5)	0.019	18 *R*
Pb 4	O - 2	2.042(8)	0.036	21	V 4	O - 2	1.784(6)	0.027	24 *R*
Pr 3	O - 2	2.138(10)	0.050	25 *R*	V 5	O - 2	1.803(3)	0.031	91 *R*
Pt 2	C - 2	1.760(8)	0.036	19	W 6	O - 2	1.917(4)	0.040	84 *R*
Pt 4	O - 2	1.879(10)	0.037	14	Y 3	O - 2	2.019(9)	0.070	64 *R*
Rb 1	Cl - 1	2.652(10)	0.052	25 *R*	Yb 3	O - 2	1.965(9)	0.036	16 *R*
Rb 1	O - 2	2.263(9)	0.096	128	Zn 2	Cl - 1	2.027(8)	0.025	11
S 2	N - 2	1.597(3)	0.008	11	Zn 2	O - 2	1.704(3)	0.039	148 *R*
S 2	N - 3	1.682(9)	0.039	17	Zr 4	F - 1	1.846(7)	0.025	15 *R*
S 4	N - 3	1.762(5)	0.027	27	Zr 4	O - 2	1.928(3)	0.027	63 *R*

* n 为计算 r'_0 值所用阳离子周围的离子数目，标有 R 者为只取结构修正剩余方差因子 R 小于 0.12 的数据.

应用简化的键价与键长的关系式，计算 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导相各离子的原子价. 从表 9.10 查得 Y^{3+}, Ba^{2+}, Cu^{2+} 对 O^{2-} 的键价参数 r'_0 分别为 2.019Å, 2.285Å 和 1.679Å. 原子间的键长取自参考文献[52]，见表 9.9，从而计算得 Y, Ba, Cu, O 的原子价分别为：

Y 的近邻为 4O(3) +4O(4)，

$$\text{Y 的原子价} = 4\exp\left(\frac{2.019-2.361}{0.37}\right) + 4\exp\left(\frac{2.019-2.396}{0.37}\right)$$

$$= 1.587 + 1.444 = 3.031;$$

Ba 的近邻为 4O(2) +2O(3) +2O(4) +2O(5)，

$$\text{Ba 的原子价} = 4\exp\left(\frac{2.285-2.747}{0.37}\right)$$

$$+2\exp\left(\frac{2.285-2.981}{0.37}\right) + 2\exp\left(\frac{2.285-3.003}{0.37}\right)$$

$$+2\exp\left(\frac{2.285-2.881}{0.37}\right)$$

$$= 1.148 + 0.305 + 0.287 + 0.399 = 2.139;$$

Cu(1)的近邻为 2O(2) +2O(5)

$$\text{Cu(1) 的原子价} = 2\exp\left(\frac{1.679-1.812}{0.37}\right) + 2\exp\left(\frac{1.679-1.947}{0.37}\right)$$

$$= 1.396 + 0.969 = 2.365,$$

Cu(2)的近邻为 1O(2) +2O(3) +2O(4)，

$$\text{Cu(2) 的原子价} = \exp\left(\frac{1.679-2.403}{0.37}\right) + 2\exp\left(\frac{1.679-1.961}{0.37}\right)$$

$$+2\exp\left(\frac{1.679-1.921}{0.37}\right)$$

$$= 0.141 + 0.933 + 1.040 = 2.114;$$

O(2)的近邻为 1Cu(1) +1Cu(2) +4Ba，

O(2)的原子价 = 0.698 + 0.141 + 1.148 = 1.987，

O(3)的近邻为 2Cu(2) +2Y +2Ba.

O(3)的原子价 = 0.933 + 0.793 + 0.305 = 2.031，

O(4)的近邻为 2Cu(2) +2Y +2Ba.

O(4)的原子价 = 1.040 + 0.722 + 0.287 = 2.049，

O(5)的近邻为 2Cu(1) +4Ba，

O(5)的原子价 = 0.969 + 0.798 = 1.767.

所得结果与双参数的键价经验计算法(9.10.2 节)在误差范围内相一致.

2. 键价参数与元素周期表关系　键价参数 r_0 随离子在元素周期表位置的变

化,可以用式(9.23)计算.其标准误差约小于0.013Å 或小于$3\sigma_e$.

$$r_0 = r_c + Ar_a + P - D - F \tag{9.23}$$

式中r_c和r_a值见表9.11(设定氧离子$r_a=0$),存在d电子的过渡金属离子(3~12族)$A=0.8$,其他元素离子$A=1.0$.P,D,F是阳离子含有非键的p、d和f电子的校正项.

表9.11 阳离子r_c/Å 值和阴离子r_a/Å 值

r_c, r_a	族 \ 周期	1	2	3	4	5	6	7
r_c/Å	1	0.870	1.466	1.802	2.126	2.267	2.438	2.5
	2		1.378	1.693	1.967	2.117	2.280	2.4
	3				1.849	2.014	2.170	2.07
	4				1.814	1.928	1.925	
	5				1.804	1.912	1.922	
	6				1.794	1.907	1.917	
	7				1.790	1.91	1.91	
	8				1.760	1.91	1.91	
	9				1.685	1.810	1.860	
	10				1.794	1.900	1.900	
	11				1.895	2.060	2.060	
	12				2.084	2.284	2.352	
	13		1.371	1.651	1.718	1.902	2.06	
	14		1.390	1.624	1.748	1.925	2.042	
	15		1.432	1.617	1.760	1.928	2.02	
	16		1.43	1.624	1.782	1.926	2.09	
	17		1.43	1.632	1.822	1.955	2.09	
	18		1.43	1.63	1.94	1.95	2.09	
r_a/Å	14		0.000					
	15		0.090	0.300				
	16		0.000*	0.490	0.600	0.800		
	17		-0.110	0.380	0.540	0.801		

*任意设定值.

D值的校正项见表9.12,P和F的校正值分别由式(9.24)和式(9.25)计算:

$$P = 0.0175 \times (\text{阳离子所在周期数} - 2) \tag{9.24}$$

$$F = 0.016 \times f\text{电子数} \tag{9.25}$$

用式(9.23)计算所得的r_0值,虽与表9.10所列的数值不是十分一致,但对于标准偏差$\sigma_e>0.01$Å 或计算所用的近邻数$n<10$的其余608离子对的计算值可能优于根据实验测定数据拟合的结果.

3. 键价参数间的线性关系 键价理论是根据大量晶体结构实验结果归纳出键价与键长的经验关系式.对于未被实验测定的键价参数r_0值,一方面可用式

(9.23)估算. 另一方面也可以用键价参数间的线性关系来预测其他离子对的键价参数 r_0[51].

表 9.12　非键 d 电子校正项

d 电子数	D/Å	d 电子数	D/Å
0	0.0	6	0.033
1	0.020	7	-0.007
2	0.040	8	0.140
3	0.060	9	0.220
4	0.030	10	0.380
5	-0.005		

键长可用半径和来表示的假设,这意味着,给定配位数的某一原子 i 到两个原子,例如 j 和 k,的键长差等于 j 与 k 原子的半径差,它是一个常数. 在键价法中可把给定的配位数看成为"给定的成键数",从式(9.19)可得:$r = r_0 - B\ln v$,因而键价参数的差值 $r_0(ij) - r_0(ik)$ 也应为常数.

根据大量氧化物、硫化物、氮化物、氟化物的晶体结构,拟合所得的键价参数 r_0,让 $r_0(iS)$,$r_0(iN)$ 和 $r_0(iF)$ 分别对 $r_0(iO)$ 作图,见图 9.14 所示. 它们是很好的直线关系[51]. 即某一阳离子 i 对 j 和 k 阴离子的键价参数 $r_0(ij)$ 和 $r_0(ik)$ 存在如下关系:

$$r_0(ij) = a_{jk} + b_{jk} r_0(ik) \tag{9.26}$$

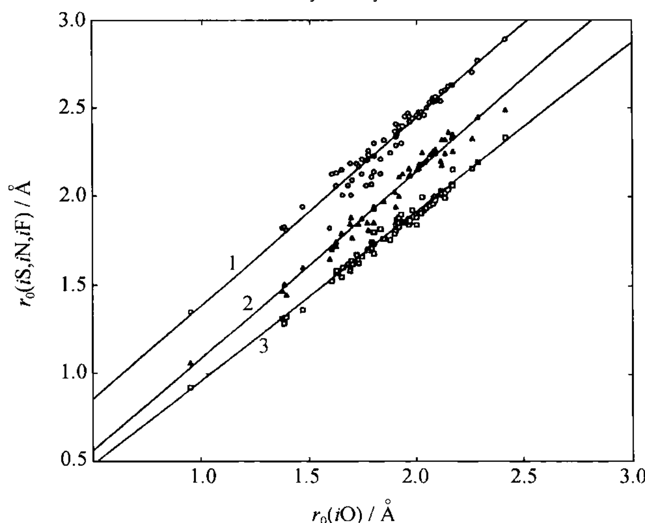


图 9.14　相同阳离子的硫化物(iS),氮化物(iN)和氟化物(iF)的键价参数 $r_0(iS)$,$r_0(iN)$ 和 $r_0(iF)$ 对氧化物(iO)的键价参数 $r_0(iO)$ 作图

1. ○硫化物; 2. ▲氮化物; 3. □氟化物

从表 9.7 和表 9.10 可见,氧化物晶体结构的数据充足,拟合得到的键价参数 r_0 可靠,氟化物、氯化物、硫化物次之,其他电负性较大,在化合物中可作为阴离子的 Br,I,Se,Te,N,P,As,H 等化合物的晶体数据比较少,因而可以利用部分实验数据,通过式(9.26),计算尚未被测定的键价参数 r_0. 表 9.13 是 12 种阴离子的 a_{jk}和 b_{jk}值. 可用表 9.13 左边一行阴离子-阳离子 i 的键价参数计算出顶上一行阴离子-阳离子 i 的键价参数,表中上一行为式(9.26)的常数 a_{jk},下一行为常数 b_{jk}.

例如从氧化物的键价参数计算氟化物的键价参数,根据式(9.26)

$$r_0(i\mathrm{F}) = 0.016 + 0.942 r_0(i\mathrm{O})$$

如果从氟化物的键价参数计算氧化物的键价参数,则

$$r_0(i\mathrm{O}) = -0.017 + 1.061 r_0(i\mathrm{F})$$

表 9.13 关系式 $r_0(ij) = a_{jk} + b_{jk} r_0(ik)$ 中的常数 a_{jk}(上一行)和 b_{jk}(下一行)

K \ j	O	S	Se	Te	F	Cl	Br	I	N	P	As	H
O	0.0	0.361	0.560	0.910	0.016	0.341	0.464	0.652	-0.006	0.524	0.543	-0.629
	1.0	1.049	1.014	0.936	0.942	1.020	1.034	1.048	1.077	1.010	1.041	1.243
S	-0.344	0.0	0.171	0.560	-0.321	-0.057	0.058	0.240	-0.410	0.176	0.185	-1.061
	0.953	1.0	0.982	0.903	0.903	0.991	1.006	1.020	1.037	0.962	0.992	1.185
Se	-0.552	-0.174	0.0	0.416	-0.500	-0.226	-0.100	0.071	-0.606	-0.020	0.020	-1.230
	0.986	1.018	1.0	0.914	0.928	1.008	1.018	1.035	1.065	0.990	1.006	1.192
Te	-0.972	-0.620	-0.455	0.0	-0.900	-0.660	-0.568	-0.411	-1.054	-0.459	-0.430	-1.803
	1.068	1.107	1.094	1.0	1.007	1.093	1.116	1.136	1.151	1.080	1.099	1.317
F	-0.017	0.355	0.539	0.894	0.0	0.330	0.449	0.628	0.007	0.503	0.523	-0.647
	1.061	1.107	1.078	0.993	1.0	1.079	1.098	1.117	1.124	1.073	1.104	1.316
Cl	-0.334	0.056	0.224	0.604	-0.306	0.0	0.113	0.294	-0.339	0.222	0.238	-0.994
	0.980	1.009	0.992	0.915	0.927	1.0	1.017	1.031	1.044	0.976	1.003	1.197
Br	-0.449	-0.058	0.099	0.509	-0.103	-0.111	0.0	0.158	-0.505	0.099	0.133	-1.116
	0.967	0.994	0.994	0.896	0.911	0.983	1.0	1.023	1.048	0.965	0.982	1.173
I	-0.622	-0.235	-0.068	-0.553	-0.562	-0.153	-0.154	0.0	-0.686	-0.030	-0.021	-1.313
	0.952	0.980	0.966	0.880	0.895	0.970	0.973	1.0	1.032	0.936	0.962	1.153
N	0.056	0.395	0.569	0.916	-0.006	0.325	0.482	0.665	0.0	0.495	0.538	-0.595
	0.923	0.964	0.939	0.869	0.890	0.958	0.954	0.969	1.0	0.955	0.974	1.142
P	-0.519	-0.183	0.020	0.425	-0.469	-0.227	-0.130	0.032	-0.518	0.0	0.071	-1.214
	0.990	1.040	1.010	0.926	0.932	1.025	1.036	1.068	1.047	1.0	1.003	1.207
As	-0.522	-0.186	-0.020	0.391	-0.473	-0.237	-0.135	0.022	-0.552	-0.071	0.0	-1.282
	0.961	1.008	0.994	0.910	0.906	0.997	1.108	1.040	1.026	0.997	1.0	1.197
H	0.506	0.506	1.032	1.369	0.492	0.830	0.951	1.139	0.521	1.062	1.071	0.0
	0.805	0.805	0.839	0.759	0.760	0.835	0.853	0.867	0.876	0.829	0.835	1.0

表 9.14 列出的是氧化物,氟化物和氯化物的键价参数 r_0,其中一部分是由结构数据直接推导出来的,缺乏实验数据部分是利用式(9.26)和表 9.13 的数值计算而得. 表 9.14 中约三分之一的键价参数在表 9.10 中已有报道. 其结果相互符

合得很好,大部分保留了表 9.10 的数值;除了 Ag^+—O 和 H—O 外,其他的键价参数 r_0 的差别也不超过 0.02Å.

表 9.14　氧化物、氟化物和氯化物的键价参数 r_0/Å

阳离子	O	F	Cl
Ac^{III}	2.24	2.13	2.63
Ag^{I}	1.805	1.80	2.09
Al^{III}	1.651	1.545	2.03
Am^{III}	2.11	2.00	2.48
As^{III}	1.789	1.70	2.16
As^{V}	1.767	1.62	2.14
Au^{III}	1.833	1.81	2.17
B^{III}	1.371	1.31	1.74
Ba^{II}	2.29	2.19	2.69
Be^{II}	1.381	1.28	1.76
Bi^{III}	2.09	1.99	2.48
Bi^{V}	2.06	1.97	2.44
Bk^{III}	2.08	1.96	2.46
Br^{VII}	1.81	1.72	2.19
C^{IV}	1.39	1.32	1.76
Ca^{II}	1.967	1.842	2.37
Cd^{II}	1.904	1.811	2.23
Ce^{III}	2.151	2.036	2.52
Ce^{IV}	2.028	1.995	2.41
Cf^{III}	2.07	1.95	2.45
Cl^{VII}	1.632	1.55	2.00
Cm^{III}	2.23	2.12	2.62
Co^{II}	1.692	1.64	2.01
Co^{III}	1.70	1.62	2.05
Cr^{II}	1.73	1.67	2.09
Cr^{III}	1.724	1.64	2.08
Cr^{VI}	1.794	1.74	2.12
Cs^{I}	2.42	2.33	2.79
Cu^{I}	1.593	1.6	1.85
Cu^{II}	1.679	1.60	2.00
Dy^{III}	2.036	1.922	2.41
Er^{III}	2.010	1.906	2.39
Eu^{II}	2.147	2.04	2.53
Eu^{III}	2.076	1.961	2.455
Fe^{II}	1.734	1.65	2.06
Fe^{III}	1.759	1.67	2.09
Ga^{III}	1.730	1.62	2.07
Gd^{III}	2.065	1.95	2.445
Ge^{IV}	1.748	1.66	2.14
H^{I}	0.95	0.92	1.28
Hf^{IV}	1.923	1.85	2.30
Hg^{I}	1.90	1.81	2.28
Hg^{II}	1.93	1.90	2.25
Ho^{III}	2.023	1.908	2.401
I^{V}	2.00	1.90	2.38
I^{VII}	1.93	1.83	2.31
In^{III}	1.902	1.79	2.28
Ir^{V}	1.916	1.82	2.30
K^{I}	2.13	1.99	2.52
La^{III}	2.172	2.057	2.545
Li^{I}	1.466	1.360	1.91
Lu^{III}	1.971	1.876	2.361
Mg^{II}	1.693	1.581	2.08
Mn^{II}	1.790	1.698	2.13
Mn^{III}	1.760	1.66	2.14
Mn^{IV}	1.753	1.71	2.13
Mn^{VII}	1.79	1.72	2.17
Mo^{VI}	1.907	1.81	2.28
N^{III}	1.361	1.37	1.75
N^{V}	1.432	1.36	1.80
Na^{I}	1.80	1.677	2.15
Nb^{V}	1.911	1.87	2.27
Nd^{III}	2.117	2.008	2.492
Ni^{II}	1.654	1.599	2.02
Os^{IV}	1.811	1.72	2.19
P^{V}	1.604	1.521	1.99
Pb^{II}	2.112	2.03	2.53
Pb^{IV}	2.042	1.94	2.43
Pd^{II}	1.792	1.74	2.05
Pr^{III}	2.135	2.022	2.50
Pt^{II}	1.768	1.68	2.05
Pt^{IV}	1.879	1.759	2.17
Pu^{III}	2.11	2.00	2.48
Rb^{I}	2.26	2.16	2.65
Re^{VII}	1.97	1.86	2.23
Rh^{III}	1.791	1.71	2.17
Ru^{IV}	1.834	1.74	2.21

续表

阳离子	O	F	Cl	阳离子	O	F	Cl
S^{IV}	1.644	1.60	2.02	Th^{IV}	2.167	2.07	2.55
S^{VI}	1.624	1.56	2.03	Ti^{III}	1.791	1.723	2.17
Sb^{III}	1.973	1.90	2.35	Ti^{IV}	1.815	1.76	2.19
Sb^{V}	1.942	1.80	2.30	Tl^{I}	2.172	2.15	2.56
Sc^{III}	1.849	1.76	2.23	Tl^{III}	2.003	1.88	2.32
Se^{IV}	1.811	1.73	2.22	Tm^{III}	2.000	1.842	2.38
Se^{VI}	1.788	1.69	2.16	U^{IV}	2.112	2.034	2.48
Si^{IV}	1.624	1.58	2.03	U^{VI}	2.075	1.966	2.46
Sm^{III}	2.088	1.977	2.466	V^{III}	1.743	1.702	2.19
Sn^{II}	1.984	1.925	2.36	V^{IV}	1.784	1.70	2.16
Sn^{IV}	1.905	1.84	2.28	V^{V}	1.803	1.71	2.16
Sr^{II}	2.118	2.019	2.51	W^{VI}	1.921	1.83	2.27
Ta^{V}	1.920	1.88	2.30	Y^{III}	2.014	1.904	2.40
Tb^{III}	2.049	1.936	2.427	Yb^{III}	1.985	1.875	2.371
Te^{IV}	1.977	1.87	2.37	Zn^{II}	1.704	1.62	2.01
Te^{VI}	1.917	1.82	2.30	Zr^{IV}	1.937	1.854	2.33

表9.15列出的是含阴离子溴、碘、硫、硒、碲、氮、磷、砷、氢的化合物的键价参数 r_0 总共639个，其中20余个(主要是硫化物)，在表9.10中已有报道，大部分符合得比较好，只有Tl—I和Tl—S的键价参数 r_0，在表9.15与表9.10的差别超过0.05Å. 一般说来，这些阴离子的电负性比氧、氟、氯离子小，由于阳离子的高价态不容易获得，通常为低价态的键价参数，但除了氢化物取观察与计算的平均值外(碱金属氢化物预期值低于观察值，电负性大的元素的氢化物的预期值大于观察值)，其他化合物键价参数随阳离子价态的变化不是很明显，在大部分情况下平均差别不超过0.03Å.

表9.15 溴化物、碘化物、硫化物、硒化物、碲化物、氮化物、磷化物、砷化物和氢化物的键价参数 r_0/Å

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Ag	2.22	2.38	2.15	2.26	2.51	1.85	2.22	2.30	1.50
Al	2.20	2.41	2.13	2.27	2.48	1.79	2.24	2.32	1.45
As	2.32	2.54	2.26	2.39	2.61	1.93	2.34	2.41	1.56
Au	2.12	2.34	2.03	2.18	2.41	1.72	2.14	2.22	1.37
B	1.88	2.10	1.82	1.95	2.20	1.47	1.88	1.97	1.14
Ba	2.88	3.13	2.77	2.88	3.08	2.47	2.88	2.96	2.22
Be	1.90	2.10	1.83	1.97	2.21	1.50	1.95	2.00	1.11
Bi	2.62	2.84	2.55	2.72	2.87	2.24	2.63	2.72	1.97
C	1.90	2.12	1.82	1.97	2.21	1.47	1.89	1.99	1.10
Ca	2.49	2.72	2.45	2.56	2.76	2.14	2.55	2.62	1.83
Cd	2.35	2.57	2.29	2.40	2.59	1.96	2.34	2.43	1.66

续表

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Ce	2.69	2.92	2.62	2.74	2.92	2.34	2.70	2.78	2.04
Co	2.18	2.37	2.06	2.24	2.46	1.84	2.21	2.28	1.44
Cr	2.26	2.45	2.18	2.29	2.52	1.85	2.27	2.34	1.52
Cs	2.95	3.18	2.89	2.98	3.16	2.53	2.93	3.04	2.44
Cu	1.99	2.16	1.86	2.02	2.27	1.61	1.97	2.08	1.21
Dy	2.56	2.77	2.47	2.61	2.80	2.18	2.57	2.64	1.89
Er	2.54	2.75	2.46	2.59	2.78	2.16	2.55	2.63	1.86
Eu	2.61	2.83	2.53	2.66	2.85	2.24	2.62	2.70	1.95
Fe	2.26	2.47	2.16	2.28	2.53	1.86	2.27	2.35	1.53
Ga	2.24	2.45	2.17	2.30	2.54	1.84	2.26	2.34	1.51
Gd	2.60	2.82	2.53	2.65	2.84	2.22	2.61	2.68	1.93
Ge	2.30	2.50	2.22	2.35	2.56	1.88	2.32	2.43	1.55
H	1.42	1.61	1.35	1.48	1.78	1.03	1.48	1.52	0.74
Hf	2.47	2.68	2.39	2.52	2.72	2.09	2.48	2.56	1.78
Hg	2.40	2.59	2.32	2.47	2.61	2.02	2.42	2.50	1.71
Ho	2.55	2.77	2.48	2.61	2.80	2.18	2.56	2.64	1.88
In	2.41	2.63	2.36	2.47	2.69	2.03	2.43	2.51	1.72
Ir	2.45	2.66	2.38	2.51	2.71	2.06	2.46	2.54	1.76
K	2.66	2.88	2.59	2.72	2.93	2.26	2.64	2.83	2.10
La	2.72	2.93	2.64	2.74	2.94	2.34	2.73	2.80	2.06
Li	2.02	2.22	1.94	2.09	2.30	1.61	2.04	2.11	1.31
Lu	2.50	2.72	2.43	2.56	2.75	2.11	2.51	2.59	1.82
Mg	2.28	2.46	2.18	2.32	2.53	1.85	2.29	2.38	1.53
Mn	2.26	2.49	2.20	2.32	2.55	1.87	2.24	2.36	1.55
Mo	2.43	2.64	2.35	2.49	2.69	2.04	2.44	2.52	1.73
Na	2.33	2.56	2.28	2.41	2.64	1.93	2.36	2.53	1.68
Nb	2.45	2.68	2.37	2.51	2.70	2.06	2.46	2.54	1.75
Nd	2.66	2.87	2.59	2.71	2.89	2.30	2.66	2.74	2.00
Ni	2.16	2.34	2.04	2.14	2.43	1.75	2.17	2.24	1.40
P	2.15	2.40	2.11	2.26	2.44	1.73	2.19	2.25	1.41
Pb	2.64	2.78	2.55	2.67	2.84	2.22	2.64	2.72	1.97
Pd	2.19	2.38	2.10	2.22	2.48	1.81	2.22	2.30	1.47
Pr	2.67	2.89	2.60	2.72	2.90	2.30	2.68	2.75	2.02
Pt	2.18	2.37	2.08	2.19	2.45	1.77	2.19	2.26	1.40
Rb	2.78	3.01	2.70	2.81	3.00	2.37	2.76	2.87	2.26
Re	2.45	2.61	2.37	2.50	2.70	2.06	2.46	2.54	1.75
Rh	2.25	2.48	2.15	2.33	2.55	1.88	2.29	2.37	1.55
Ru	2.26	2.48	2.16	2.33	2.54	1.88	2.29	2.36	1.61
S	2.17	2.36	2.07	2.21	2.45	1.74	2.15	2.25	1.38
Sb	2.50	2.72	2.45	2.57	2.78	2.12	2.52	2.60	1.77
Sc	2.38	2.59	2.32	2.44	2.64	1.98	2.40	2.48	1.68
Se	2.33	2.54	2.25	2.36	2.55	1.93	2.34	2.42	1.54
Si	2.20	2.41	2.13	2.26	2.49	1.77	2.23	2.31	1.47

续表

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Sm	2.62	2.84	2.55	2.67	2.86	2.24	2.63	2.70	1.96
Sn	2.55	2.76	2.45	2.59	2.76	2.14	2.45	2.62	1.85
Sr	2.68	2.88	2.59	2.72	2.87	2.23	2.67	2.76	2.01
Ta	2.45	2.66	2.39	2.51	2.70	2.01	2.47	2.55	1.76
Tb	2.58	2.80	2.51	2.63	2.82	2.20	2.59	2.66	1.91
Te	2.53	2.76	2.45	2.53	2.76	2.12	2.52	2.60	1.83
Th	2.71	2.93	2.64	2.76	2.94	2.34	2.73	2.80	2.07
Ti	2.32	2.54	2.24	2.38	2.60	1.93	2.36	2.42	1.61
Tl	2.70	2.91	2.63	2.70	2.93	2.29	2.71	2.79	2.05
Tm	2.53	2.74	2.45	2.58	2.77	2.14	2.53	2.62	1.85
U	2.63	2.84	2.56	2.70	2.86	2.24	2.64	2.72	1.97
V	2.30	2.51	2.23	2.33	2.57	1.86	2.31	2.39	1.58
W	2.45	2.66	2.39	2.51	2.71	2.06	2.46	2.54	1.76
Y	2.55	2.77	2.48	2.61	2.80	2.17	2.57	2.64	1.86
Yb	2.51	2.72	2.43	2.56	2.76	2.12	2.53	2.59	1.82
Zn	2.15	2.36	2.09	2.22	2.45	1.77	2.15	2.24	1.42
Zr	2.48	2.69	2.41	2.53	2.67	2.11	2.52	2.57	1.79

9.10.4　键价理论的应用

键价理论是根据大量无机离子化合物的结构信息,归纳出来的键价与键长以及原子价的经验关系式. 不同作者[49~51]在不同时期所推导出来的键价参数(见表9.7,表9.10和表9.15)虽略有差异,但可相互参照. 键价理论有关的经验参数虽然尚不够准确,其推导经验参数的方法有也待进一步完善和发展,但它在结构化学和无机化学领域已得到广泛的应用[53]. 例如:

1. *协助确定轻原子或原子序相邻的原子在结构中的位置*　轻原子,例如H,Li,Be等的X射线的原子散射因数很小. 相邻原子,例如硅铝酸盐中的Al与Si,它们的散射因数的差别很小,用X射线衍射方法有时难以确定和区别它们在结构中的占位. 根据键价理论的加和规则,比较元素的原子价和计算原子价,可以协助确定轻原子和相邻原子在结构中应占据的位置. 例如钨酸锂,由于锂和钨离子的X射线散射因子差别太大,难以用X射线衍射方法确定锂离子的位置,但可以比较Li^+离子可能占据位置的键价的计算,以确定结构中Li^+离子所占据的位置[54]. 硅酸盐中Al为+3价,Si为+4价. 如果根据键价理论的计算,某一位置的价电子为4的话,则该处应为Si原子所占据;如果所计算的价电子为3,则应为Al原子价占据[55].

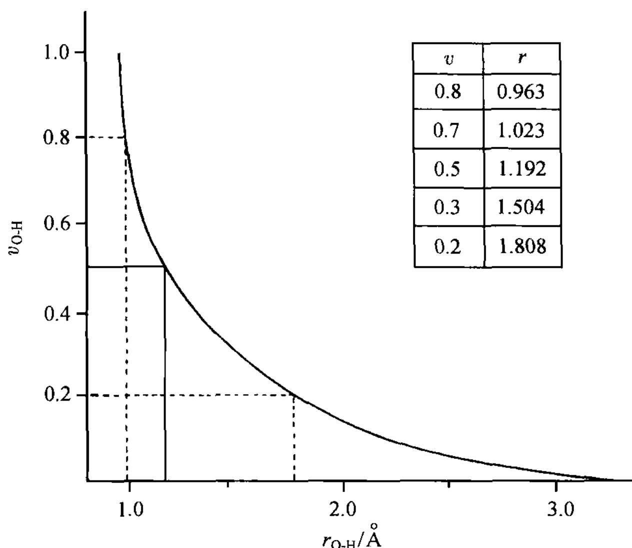
2. *鉴定结构分析结果和化学成分的正确性*　由于键长与键价之间存在着良好的指数关系,其原子键价的总和应等于或接近等于该元素的原子价. 如果根据

晶体结构所计算得的键价总和与元素的原子价存在比较大的差异，则说明，所测得的晶体结构可能是不正确，或是该结构在测量条件下是不稳定的，或是对所得的结果未给以正确的解释，或是化学成分不正确，例如有些元素所计算得的原子价太低，这可能是由于在晶体结构测定过程中配位原子有丢失.

3. *判定和鉴别化合物中原子的价态*　过渡金属具有不同的原子价，根据晶体结构和键价理论可以判定化合物中不同等效点位置的元素原子价. 例如，以硫酸氧四价钒化合物 $VOSO_4$ 与盐酸羟胺为原料，在水溶液中用 KOH 调节 pH≈4 的条件下，制得一种七配位的钒化合物$[VO(NH_2O_2)_2(NH_3O)H_2O]Cl$，在这一结构中已从原料的四价钒的 VO^{2+} 基团转化为五价钒的 VO^{3+} 基团[53]. 而同样以 $VOSO_4$ 为原料，与二亚乙基三胺在30%过氧化氢水溶液中化合，制得新的一种化合物 $V_5O_{11}(C_4H_{13}N_3)_3$，其中钒的价态分别为五价和四价混合态，判定分子中存在由 3 个(VO^{2+})与 2 个$(VO_4)^{3-}$基团组成的中性 V_5O_{11} 钒氧原子簇[53].

4. *畸变定理和不对称键型的应用*　当平均键长保持不变，个别原子的键价对平均键价的任何偏离，都将引起平均键价的增加；或当平均键价保持不变，个别原子的键长对平均键长的任何偏离都将引起平均键长增加[53,56].

图9.15是氢和氧的键长 r_{O-H} 和键价 v_{O-H} 的关系图，它是根据键长与键价的经验关系式(9.18)和表9.7氢与氧的键价参数 $r_0=0.87Å$，$N=2.2$ 计算而得的.



v	r
0.8	0.963
0.7	1.023
0.5	1.192
0.3	1.504
0.2	1.808

图9.15　氢与氧的键价 v_{O-H} 与键长 r_{O-H} 的关系图

氢键在固态化学中是经常碰到的问题，氢原子的键价和应为1，即它与两个氧成键时 $v_1+v_2=1$. 如果氢位于两个氧的中间，其键价各为0.5，根据图9.15和所列

的计算数字，则氢—氧的键长应为 1.19Å，键长和 $r_1+r_2=2.38$Å，比氧离子直径短，这在常规情况下是比较少见的，由此可见，将对称氢键，看作是分子之间作用力并不合适. 同时把它们当作共价键处理也相当困难，因为氢原子难以提供二个价层轨道. 因此在通常情况下，氢键的键价是二八开（$v_1=0.8$，$v_2=0.2$）的不对称氢键，对应的键长 $r_1=0.963$Å，$r_2=1.808$Å，$r_1+r_2=2.77$Å，与氧离子的直径相适应. 从氢—氧键的例子，说明了在氢的键价不变的情况下，当氢键二八开时，氢原子偏离等价的平均键长（1.19Å），导致了平均键长增长到 1.385Å. 键价法成功地概述了不对称氢键.

假如一个原子在大空腔的中心，等键长计算的键价总和低于该原子的价态，不满足键价总和规则. 根据畸变定理，当该原子离开空腔的中心，某些键长增加，另一些键长缩短，平均键长不变，各键价不等，键价总和增加，以使得符合该原子的价态. 如果空腔的尺寸为已知，则该原子的偏离范围可以预测.

5. *预测原子的初略位置*　对于稳定的离子晶体，它们符合键价规则，阳离子与其近邻的阴离子必须具有合适的键长，以使得正负离子处于平衡状态. 当阳离子的位置为已知（例如占据无原子参数的特殊位置），在阴离子占据的等效点系被设定的情况下，可以根据键价理论预测出阴离子初略的原子参数.

6. *晶体结构稳定性的判据*　根据键价加和规则. 围绕某一阳离子（或阴离子）的键价总和，对于稳定的离子化合物等于该阳离子（或阴离子）的原子价（价电荷数）. 一般情况下，某一元素的键价总和愈接近该元素的正常原子价，其稳定性愈高. 参考文献[57]基于键价加和规则，并考虑晶体的整体效应提出：在非对称的单胞中，全部原子的键价总和对所预期的原子价偏离的均方根作为化合物不稳定的指数 GⅡ：

$$G\text{II}=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\{(\sum_{j}V_{ij}-V_i)^2\}/N} \tag{9.27}$$

式中，$\sum_j V_{ij}$ 为 j 个离子围绕 i 离子的键价总和；V_i 为 i 离子的预期原子价；N 为非对称单胞中离子 i 的总数，例如 R_2BaCuO_5 化合物，属正交晶系，空间群为 *Pnma*，每单胞含 4 个化合式. $N=4$.

图 9.16 表示不同稀土 R 的 R_2BaCuO_5 系列化合物的不稳定指数 GⅡ 随稀土离子 R^{3+} 半径的变化. 从图 9.16 可见：R = Yb，Tm，Er 的 GⅡ 值最小，它们是最稳定的. 随着 R^{3+} 离子半径的增加，其稳定性下降. Sm_2BaCuO_5 是这一类型结构的 GⅡ 值最大的化合物. 稀土离子半径大于 Sm^{3+} 的 R_2BaCuO_5 化合物，它们不再形成 R_2BaCuO_5 型的晶体结构. 例如 Nd_2BaCuO_5 和 $La_{1.8}Ba_{1.2}CuO_5$ 的晶体结构转变为四方晶系，空间群为 *P4/nmb*. 每单胞含 2 个化合式. 另一方面稀土离子半径最小的 Lu，所形成 Lu_2BaCuO_5 化合物不稳定指数 GⅡ 增加. 这表明在这一化合

物中可能存在比较大的应力.

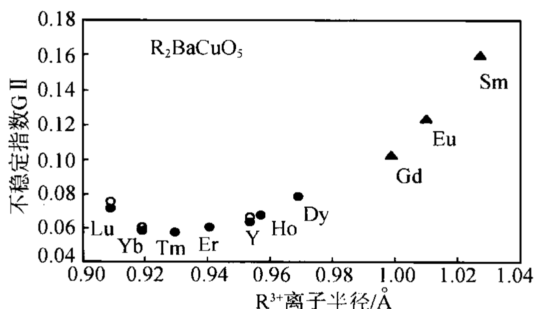


图 9.16　R_2BaCuO_5(R 为稀土)的不稳定指数 GⅡ与 R^{3+} 离子半径的关系

实圆圈●取自参考文献[57]

空圆圈○根据参考文献[58]与[59]的结构数据

实三角▲根据参考文献[60]与[61]的结构数据

7. *以键价匹配原则估计化合物的稳定性和水溶性*　键价匹配原则表述为:稳定的结构中阳离子的特征键价(亦称酸强,Lewis acid strength)和阴离子的特征键价(亦称碱强,Lewis base streagth)近乎相等. 特征键价定义为用平均配位数除原子价,即

阳离子特征键价(酸强)v_a = 阳离子原子价/阳离子平均配位数

阴离子特征键价(碱强)v_b = 阴离子原子价/阴离子平均配位数

例如 Li^+ 的原子价为 1,其配位数可为 6,5,4 等,其键价为 1/6 ~ 1/4,或按统计所得的键价为 0.15 ~0.28 价单位(vu),一般可取其键价范围的统计平均值 0.22 作为 Li^+ 离子的特征键价,即酸强. 大部分周期表 A 族元素的酸强见表 9.16,实际酸强值约在表中所列数值的 20% ~30% 范围波动. 从表 9.16 可见,在同一周期中酸强随族数增加而增加,在同一族中,酸强随周期数的增加而下降. 阳离子酸强的变化趋势与元素的电负性变化趋势相一致. 表 9.17 是常见的部分过渡金属不同价态的阳离子特征键价.

阴离子和部分阴离子基团的特征键价见表 9.18. 由于阴离子或阴离子基团的碱强浮动较大,在表 9.18 中同时列出了最大的键价 v_m,v_m 的定义为用最小配位数除以阴离子的原子价. 阴离子基团的特征键价按下法计算,例如 PO_4^{3-},P 的原子价为 5 和配位数为 4,则P—O的键价为 5/4 = 1.25,考虑到 PO_4^{3-} 基团中每个 O^{2-} 离子尚可对外参与 3 个静电键,则其特征键价 $v_b = (2 - 1.25)/3 = 0.25$.

根据 Dent - Glasser 对各类硅酸盐形成的研究结果[62],按它们与酸强和碱强关系作图,如图 9.17 所示的统计[53]. 图中 $v_a/v_b = 1$ 的中间一条实线代表阳离子与阴离子匹配良好,图中上部和下部两条线分别相应于 $v_a/v_b = 1.67$ 和 0.5. 实际

存在的化合物都在这两条斜线间的区域内,表明化合物存在的酸强和碱强的比值允许偏离 1. 其容忍范围约为 0.5 与 1.67 之间.

表 9.16　A 族阳离子特征键价(酸强)/vu[53]

族 I	II	III	IV	V	VI	VII
H 0.8(授体)						
0.2(受体)						
Li 0.22	Be 0.50	B 0.88	C 1.30	N 1.75	O 2.10	F 2.60
Na 0.16	Mg 0.36	Al 0.63	Si 0.95	P 1.30	S 1.65	Cl 2.00
K 0.13	Ca 0.29	Ga 0.50	Ge 0.75	As 1.02	Se 1.30	Br 1.60
Rb 0.10	Sr 0.24	In 0.46	Sn 0.66	Sb 0.86	Te 1.06	I 1.26
Cs 0.08	Ba 0.20	Tl 0.44	Pb 0.60	Bi 0.75		

表 9.17　部分过渡金属不同价态阳离子特征键价(酸强)/vu[53]

价态	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7					1.60					
6				1.50		1.50				
5				1.25	1.25					
4		0.75		0.70	0.67					
3	0.50	0.50	0.50	0.33	0.50	0.50	0.50		0.75	
2		0.33	0.33		0.36	0.40	0.40	0.50	0.45	0.36

表 9.18　部分阴离子和部分阴离子基团的特征键价(碱强)v_b　和最大的键价 v_m/vu[56]

v_b	v_m	阴离子或阴离子基团
0.50	2.00	O^{2-}
0.33	1.00	SiO_4^{4-}, BO_3^{3-}
0.25	0.75	PO_4^{3-}
0.22	0.67	CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}
0.21	1.00	F^-
0.17	0.50	SO_4^{2-}, Cl^-, $H_2PO_4^-$
0.17	0.34	H_2O
0.11	0.33	NO_3^-
0.09	0.50	Br^-
0.08	0.25	ClO_4^-, BF_4^-
0.06	0.50	I^-

硫酸钠中的 Na^+ 的酸强 v_a 和 SO_4^{2-} 的碱强 v_b 分别为 0.16 和 0.17,匹配甚佳,生成稳定的结构. $LiClO_4$ 中的 Li^+ 酸强 v_a 与 ClO_4^- 碱强 v_b 分别为 0.22 和 0.08,$v_a/v_b=2.75$,偏离匹配容忍范围上限 1.67,因此 3 个结晶水引入了晶体,以结晶水为中介,缓解了阳离子与阴离子直接键连的困难. 对于高氯酸铍,Be^{+2} 的酸强 $v_a=0.50$,$v_a/v_b=6.25$ 相差太大,致使水合晶体都不能形成.

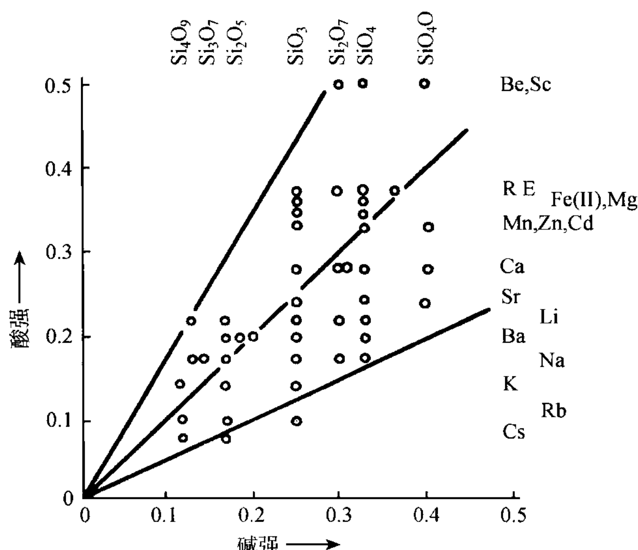


图 9.17　硅酸盐中的酸强与碱强之比[53]

化合物的水溶性与特征键价的关系：考虑到水的酸强和碱强均为 0.2vu，如果化合物中的阳离子和阴离子的特征键价都大于 0.2vu 时，一般不溶于水. 如果化合物阳离子和阴离子的特征键价中至少有一种的数值接近或小于 0.2vu，且溶解自由能为负值时，则化合物可能是水溶性的. PO_4^{3-}，SiO_4^{4-}，AlO_4^{5-} 的 v_b 大于 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 的 v_b，其相应盐类前者的水溶性小于后者.

以上所讨论的特征键价与化合物形成的稳定性和水溶性的关系是一般情况下的经验归纳，在实际工作中可能将有不符合上述经验关系的情况.

8. *其他方面应用*　固体的许多物理性质与其键价和键长密切相关. 力常数和键能随键价的增加而加大[63]. 用唯象方法，假设升温时能量均匀分配给所有的化学键，则长键长的弱键的增长要比短键长的强键的增长大，从而从键长可以预计热膨胀系数及其各向异性[64,65]. 此外，键价理论对固态物质表面能的估算[66]以及催化过程机理的解释[67]等方面也获得应用.

参 考 文 献

[1]　Rietveld H M. Acta Cryst. ,1967(**22**):151

[2]　Rietveld H M. J. Appl. Cryst. , 1969(**2**):65

[3]　Von Dreele R B, Cheetham A K. Proc. Roy. Soc. A, London,1974(**338**):311

[4]　Loopstra B O, Rietveld H M. Acta Cryst. B, 1969(**25**):787

[5]　Cheetham A K, Taylor J C. J. Solid State Chem. , 1977(**21**):253

[6] Malmors G, Thomas J O. J. Appl. Cryst. , 1977(**10**):7

[7] Young R A et al. . J. Appl,Cryst. , 1977(**10**):262

[8] Khattak C P, Cox D E. J. Appl. Cryst. , 1977(**10**):405

[9] Glazer A M et al. . J. Appl. Cryst. , 1978(**11**):165

[10] Rietveld H M. The early days: a retrospective view "In" The Rietveld Method, Ed. by Young R A. Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995, 39 ~ 42

[11] Young R A. Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction. Held at NBS, Maryland, June 1979, Spec. Publ. , No 567, Washington, NBS 1980: 143 ~ 163

[12] Albinati A, Willis T M. J. Appl. Cryst. ,1982(**15**):361

[13] 梁敬魁. 结构化学,1985(**4**):241

[14] David W I F. J. Appl. Cryst. , 1986(**19**):63

[15] Toraya H. J. Appl. Cryst. , 1986(**19**):440

[16] Delhez R et al. . J. Appl. Cryst. , 1986(**19**):459

[17] Lehmann M S et al. . J. Appl. Cryst. , 1987(**20**):123

[18] Will B G et al. . J. Appl. Cryst. , 1987(**20**):394

[19] Hill R J. J. Appl. Cryst. , 1992(**25**):589

[20] Hill R J, Cranswick L M D. J. Appl. Cryst. , 1994(**27**):802

[21] Young R A(Ed). The Rietveld Method. IUCr, Oxford University Press, 1995

[22] McCusker L B et al. . J. Appl. Cryst. , 1999(**92**):36

[23] Young R A. Introduction to the Rietveld method "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1995: 1 ~ 38

[24] Sakata M, Cooper M J. J. Appl. Cryst. , 1979(**12**):554

[25] Cooper M J et al. . Proceeding of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction. Held at NBS Maryland, June 1979, Spec. Publ. N. 567 Washington, NBS, 1980: 167 ~ 187

[26] Cooper M J. Acta Cryst. A, 1982(**38**):264

[27] Le Bail A et al. . Mater. Res. Bull. , 1988(**23**):447

[28] Altomare A et al. . J. Appl. Cryst. , 1995(**28**):738

[29] Prince E. Mathematical Aspects of Rietveld refinement "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1995: 43 ~ 54

[30] Hill R J, Flack H D. J. Appl. Cryst. , 1987(**20**):356

[31] Smith D K, Gorter. J. Appl. Cryst. , 1991(**24**):369

[32] Harada J et al. . Acta Cryst. A, 1970(**26**):336

[33] 陆金生. X射线定量相分析进展. "In" X射线衍射学进展. 许顺生主编,北京:科学出版社,1986: 268 ~ 304

[34] Werner P E et al. . J. Appl. Cryst. , 1979(**12**):107

[35] Hill R J, Howard C J. J. Appl. Cryst. , 1987(**20**):467

[36] Bish D L, Howard S A. J. Appl. Cryst. , 1988(**21**): 86

[37] Smith D K. Powder Diffraction, 1987(**2**):73

[38] 马礼敦. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集,1996(**9**):1

[39] Rouse K D et al.. Acta Cryst. A, 1970(**26**):682

[40] Hewat A W. Acta Cryst. A, 1979(**35**): 248

[41] Delhez R et al.. Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method "In" The Rietveld Method (Ed. by R. A. Young), IUCr, Oxford Univ. Press, 1995: 132 ~ 166

[42] Toraya H. Position-constrained and unconstrained powder-pattern decomposition method "In" The Rietveld Method(Ed. by R. A. Young), IUCr. Oxford Univ. Press, 1995: 254 ~ 275

[43] Thompson P et al.. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):79

[44] Toraya H. Powder Diffraction, 1989(**4**):130

[45] Jacobson A J, Hutchison J L. J. Chem. Soc. Chem. Commum, 1976: 116

[46] Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1929(**51**):1010
L. 鲍林著,卢嘉锡译. 化学键的本质. 上海:上海科技出版社,1966

[47] Brown I D, Shannon R D. Acta Cryst. A, 1973(**29**): 266

[48] Brown I D, Wu K K. Acta Cryst. B, 1976(**32**): 1957

[49] Brown I D. The Bond-valence method: An empirical approach to chemical structure and bonding "In" Structure and Bonding in Crystals vol. Ⅱ (Eds by O'Keeffe M and Navrotsky A), New York: Acad. Press Inc., 1981: 1 ~ 30

[50] Brown I D, Altermatt D. Acta Cryst. B, 1985(**41**):244

[51] Brese N E, O'Keeffe M. Acta Cryst. B, 1991(**47**):192

[52] Tang Y Q(唐有祺等). Intern. J. Modern Phys. B, 1972(**1**):295

[53] 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京:高等教育出版社,1993

[54] Waltersson K. Acta Cryst. A, 1978(**34**):901

[55] Brown I D. Chem. Soc. Rev., 1978(**7**):359

[56] Brown I D. Acta Cryst. B, 1992(**48**):553; J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 479

[57] Salinas-Sanchez A et al.. J. Solid State Chem., 1992(**100**): 201

[58] Pei S et al.. Acta Crystallogr. Sect. C, 1990(**46**): 1986

[59] Lightfoot P et al.. J. Solid State Chem., 1990(**89**): 385

[60] Schiffler S, Müller-Buschbaum H K. Z. Anorg. Allg. Chem., 1986(**540/541**): 243

[61] Campa J A et al.. Phys. Rev. B, 1988(**37**): 529

[62] Dent-Glasser L S. Z. Kristallogr., 1979(**149**):291

[63] Ziolkowski J, Dziembaj L. J. Solid State Chem., 1985(**57**): 291

[64] Khan A A. Acta Cryst. A, 1976(**32**):11

[65] Bolinski W, Ziolkowski J. J. Solid State Chem., 1991(**91**):82

[66] Ziolkowski J. Surface Soc., 1989(**209**):536

[67] Ziolkowski J et al.. J. Catal., 1990(**122**):126

汉英对照主题词索引

（以汉语拼音为序）

A

α-碘酸锂型衍生结构（α-$LiIO_3$ type derived stuctures）439，440

B

八面体，八面体空隙（Octahedron，Octahedral interstice）89，90，129～131，553

布拉格衍射关系式（Bragg diffraction relation）77

布拉维点阵（Bravais lattice）36～39

C

测角仪（goniometer）205～212

　布拉格-布伦塔诺型（Bragg-Brentano type）207

　德拜-谢乐型（Debye-Scherrer type）210

　西曼-玻林型（Seemann-Bohlin type）212

层状结构（layer structure）84，160，446

差值傅里叶合成（difference Fourier synthesis）431

长程有序（long range order）568～570

尝试法（trial and error method）331，433

超结构（superstructure）561，562，566，571～573

重叠衍射峰分离（separation of overlap diffraction peaks）489，494，495，503，507～515

初基单胞（primary cell）28，29，36，37

初级消光（primary extinction）266，286

次级消光（secondary extinction）267，286

从头算结构测定示例（examples of ab initio structure determination）484～488

克拉珀龙-克劳休斯关系式（Clapeyron-Clausius relation）166，167

D

单色器（monochrometer）209～212，227～231

倒易点阵（reciprocal lattice）27～31，327，419

倒易点阵基矢（reciprocal vector）28，331，332

岛状结构（island structure）85

德拜特征温度（Debye Characteristic temperature）273，274

德拜-沃勒因数（Debye-Waller factor）273

德莱尼约化法（Delaunay reduced method）355，358，363

德沃尔夫品质因素（deWolff figure of merit）364

等径圆球密堆积（isodiametric perisphere close packing）92～94

等效点，等效点系（equivalent point，equivalent point system）2～4，42，43，60，73，84

低温衍射（low-temperature diffraction）238，239

点群（point group）17，428

点阵（lattice）21，22

点阵常数，晶胞参数（lattice constant，cell parameter）36，78，369，400～422

点阵能（lattice energy）131，150，463～465

电负性（electro-negativity）121～123

电离能（electro-dissociation energy）124～127

电子化合物（electron compound）156，157

电子浓度(electron concentration) 156, 157, 543
电子密度函数(electro-density function) 473, 515 ~ 517
电子亲合能(electro-affinity energy) 126 ~ 127
短程有序(short range order) 570, 571
对称操作(symmetry operation) 29, 43, 59
对称面,反映面(symmetry plane, reflection plane) 2
对称元素(symmetry element) 2, 40
对称元素组合(combination of symmetric elements) 9, 43, 59
对称中心(symmetry element) 2
对称轴,旋转对称轴(symmetry axis, rotation symmetry axis) 3
堆垛层错(stacking fault) 573 ~ 575
堆积系数(packed coefficient) 89, 455
多型性(polymorphism) 164, 169
多重性因数(multiplicity factor) 267 ~ 269

F

发散度(divergence) 193,208, 253, 383, 395
发散狭缝,发散光栏(divergence slit) 208, 209
范德瓦尔斯键(Van der Waals bond) 83, 135
反对称法(asymmetric method) 202
反演轴,旋转反演轴(inversion axis, rotation inversion axis) 6
非化学计量化合物(nonstiochiometric compound) 176 ~ 183
费伽定律(Vegard law) 543
分辨本领(resolving power) 194, 195, 224
粉末衍射图谱指标化(indexing of powder diffraction pattern)306 ~ 337
　比值法(proportionality method) 310
　等原子三线法(*method of equiatom* and three conditional lines) 336
　二分法(dichotomizing method) 334
　晶带分析法(analytical method of crystal zone) 332
　晶面指数尝试法(trial and error method of crystal plane indexes) 331
　计算机程序法(computer program method) 331 ~ 338
　图解法(figured method) 313 ~ 320
　解析法(analytical method) 321, 325
峰宽函数(peak width function) 263, 491, 549, 612
峰形函数(peak profile *function*) 258, 593 ~ 595
傅里叶合成法(Fourier synthesis) 431, 523, 524, 531

G

$CaCu_5$ 型衍生化合物($CaCu_5$-type derived compound) 146 ~ 150, 546 ~ 553
钙钛矿型结构(perovskite-type structure) 137 ~ 142
γ-黄铜相(γ-brass phase) 156 ~ 159, 249, 250
高温衍射(high temperature diffraction)236, 239
高压衍射(high pressure diffraction) 241 ~ 245
各向同性(isotropy) 129, 290, 529
各向异性(anisotropy) 1, 274, 307 ~ 310, 503
共价半径(covalent radius) 119, 120
共价键(covalent bond) 83, 120, 134
骨架结构,构架结构(framework structure) 86
固溶体(solid solution) 375, 541, 556, 560
　空位式(vacuolar, defect) 375, 554, 555, 557
　双原子替代(diatomic substitution) 543
　替代式(substitutional) 142, 375, 542, 557, 558
　填隙式(interstitial) 375, 553, 558 ~ 561
固态相变(solid phase transition) 165 ~ 176, 373, 374

H

宏观对称元素(macro-symmetric elements) 2, 9
宏观对称元素符号(figures of macro-symmetric elements) 9
宏观对称元素组合(combination of macro-symmetric elements) 9~17
化合物分类(classification of compounds) 82, 83
化合物结构类型(type of compound structures) 84
化学键(chemical bond) 133
滑移面(slip plane) 41
休斯勒合金(Heusler alloys) 566
休姆-罗塞莱规则(Hume-Rothery rule) 83, 156, 543

J

计算机程序(computer programme) 331~338, 524, 525
键长(bond length) 120, 161, 162, 430
键价理论(valent-bond theory) 84, 615, 633
　简化关系式(simplification relation) 623, 624
　经验关系式(empirical relation) 616
　经验参数(empirical parameter) 616, 617, 624, 630, 631
　应用(application) 633~636
键角(bond angle) 162, 163, 430
角因数(angle factor) 267, 268, 399
结构因数(structure factor) 267, 271
结构振幅(structure amplitude) 271
接收狭缝,接收光栏(receiving slit) 208, 209, 235, 395
金属键(metallic bond) 83, 127, 135
金属间化合物(intermetallic compound) 82, 83, 143, 145
晶带、晶带轴(crystal zone, zone axis) 25, 26
晶粒尺寸(crystal grain size) 489, 612, 614
晶面(crystal plane) 22, 23, 77, 78
晶面间距(interplanar distance) 77~79
晶面指数(indice of crystallographic plane) 22~24, 26, 27
晶棱、晶棱指数(crystal edge, crystal edge index) 25, 26
晶体结构测定(crystal structure determination) 426, 430, 458
晶体结构计算机模拟(computer simulation of crystal structure) 458, 463, 466, 468, 470
晶系(crystal system) 21

K

科恩最小二乘方法(Cohen's least square method) 412, 413, 417
空间群(space group) 43, 59, 69~76, 427

L

莱弗斯相(Laves phase) 143
镧系收缩(lanthanide contraction) 101
类质同形(isomorphism) 164
立方密堆积(cubic close packing) 88~94, 174, 554
离子半径(ionic radius) 101, 103~118
离子键(ionic bond) 83, 127, 133, 135, 369,
链状结构(chain structure) 84, 449
连续 X 射线(continuous X ray) 187, 222, 223, 245, 607
六角密堆积(hexagonal close packing) 89~94, 174, 554, 567
滤波片(filter) 194~198
卤化物结构(halide structure) 135, 136
洛伦兹-偏振因数(Lorentz-polarization factor) 267, 268, 399
螺旋轴,旋转螺旋轴(scew axis,

rotation scew axis) 40

M

马德隆常数(Madelung constant) 150, 151
蒙特-卡洛法(Monte-Carlo method) 458, 459, 470
密堆积(close packing) 87 ~ 94, 100
米勒指数(Muller index) 22, 23, 77

N

内标法(internal standard method) 405, 406

P

帕特森函数法(Patterson function method) 517
鲍林经验规则(Pauling's empirical rule) 131 ~ 133, 615
配位多面体(coordination polyhedron) 127 ~ 129, 169
配位结构(coordination structure)85, 86, 169
配位数(coordination number) 127, 129, 169
膨胀系数(expension coeffecient) 307 ~ 310, 369, 372, 406, 503 ~ 505
偏心误差(error eccentricity) 306, 376, 377
偏振因数(polarization factor) 267, 268, 399
平移(translation) 40, 43
平移群(translation group) 36, 43, 59

Q

齐次轴(homogeneous axis) 352 ~ 354

R

R 因子(R factor) 459, 462, 491, 585, 599, 601
热漫散射(thermal diffuse scattering) 274, 275
热振动(thermal vibration)273, 274, 591, 599
里特沃尔德修正结构法(Rietveld's refinement structure) 585, 593, 600 ~ 602, 604, 615
　常用峰形函数(usual profile function) 594
　计算程序(compute program) 601, 602
　拟合正确性的判据(criteria of fitting correctness) 600, 601
　修正策略(refinement strategy) 596 ~ 600, 602
　修正结构示例(examples of refined structures) 586 ~ 589
　应用(application) 604, 608, 610, 612, 614, 615
容忍因子(tolerate factor) 137

S

散射狭缝，散射光栏(scattering slit) 208, 235
剩余方差因子(residual variance factor) 459, 462, 491, 585, 599, 601
史密斯判据(Smith criterion) 365
双原子替代固溶体(diatomic substitution solid solution) 543
双原子替代化合物(diatomic substitution compound) 546
四面体，四面体空隙(terrahedron, tetrahedral interstice) 89, 90, 129, 131, 175, 553
梭拉狭缝，梭拉光栏(soller slit) 208, 209, 235, 395 ~ 397, 403

T

特征温度(characteristic temperature) 273, 274
特征 X 射线(characteristic X ray) 186 ~ 188, 194
填隙氧化物(interstilial oxide) 180
碳酸盐结构(carbonate structure) 164
同步辐射(synchrotron radiation) 192, 193, 422
同构型，同构型法(isostructure, isostructure method) 163, 430, 431
图形拟合修正结构(profile fitting refinement structure) 585

W

外推法(extrapolation) 376, 403, 407 ~409, 415
微观对称元素(micro-symmetric elements) 40
微观对称元素符号(figures of micro-symmetric elements) 41, 42
微观对称元素组合(combination of micro- symmetric elements) 43 ~59
微应变(microstrain) 489, 612, 614
温度漫散射(temperature diffusion scattering) 274
温度因数(temperature factor) 267, 273
无序-有序转变(disorder-order transition) 562 ~568

X

X 射线发生器(X ray generator) 186
X 射线计数器,探测器(X ray counter, detector) 213 ~226, 294 ~297
　　半导体探测器(semiconductor detector) 220 ~223
　　盖革-米勒计数器(Geiger-Müller counter) 214 ~215
　　闪烁计数器(scintillation counter) 218 ~220
　　正比计数器(proportional counter) 215 ~218
X 射线衍射群(X ray diffraction group) 60, 63 ~69, 427
吸收误差(absorption error) 306, 327, 379
吸收因数(absorption factor) 267, 275, 278, 282, 284
系统误差(systematic error) 306, 376, 388, 390, 392
系统消光(systematic extinction) 61, 62, 226, 273
线对法(reflection-pair method) 394, 413, 414, 418 ~421
线吸收系数(linear absorption coeffecient) 197, 275, 286, 383
相变(phase transition) 165 ~176, 373, 374
相角(phase angle) 473 ~476
消光规律(extinction rule) 60 ~62
旋转反映轴(rotation reflection axis) 8

Y

压缩率,压缩系数(compressibility, compression coefficient) 241, 246 ~250 369, 372
衍射背底(diffraction background) 288, 289, 387
衍射峰宽度(width of diffraction peak) 263, 594, 595
衍射峰强度(indensity of diffraction peak) 266, 267, 292, 300
衍射峰位置(position of diffraction peak) 264, 265
衍射峰形(profile of diffraction peak) 258 ~263
衍射级数(diffraction order) 77
衍射仪(diffractometer) 205 ~212
　　布拉格-布伦塔诺型(Bragg-Brentano type) 207 ~209, 403
　　德拜-谢乐型(Debye-Scherrer type) 210 ~212, 403
　　单色聚焦型(monochrome – focus type) 235
　　西曼-玻林型(Seemann-Bohlin type) 212, 213
阳极靶(anode target) 187, 188, 196, 197
阳阴离子半径比(radius ratio of cation to anion) 129 ~131, 135, 136
有序度(degree of ordering) 571
有序化(ordering) 561, 562
　　空位有序(vacuolar order) 575 ~578
　　组分有序(composition order) 578 ~582
元素晶体结构(crystal structure of elements) 87, 94 ~99
元素周期表(element periodic

table) 82, 98, 99, 122, 123
原子半径(atomic radius) 98 ~ 100
原子价(atomic valence)121, 132, 543, 615, 616
原子间距(atomic distance) 162
原子结构参数，原子位置参数(atomic structure parameter, atomic position parameter) 271, 272, 596, 599
原子散射因数(atomic scattering factor) 267, 270
约化胞(reduced cell) 338 ~347

Z

择优取向(preferred orientation) 287, 288
照相机(camera) 197 ~205, 376 ~392
德拜-谢乐型(Debye-Scherrer type) 197, 199, 376, 379, 383, 385, 401
吉尼尔单色聚焦型(Guinier monochrome-focus type) 231 ~233, 239, 402
平板背射型(flat back-reflection type) 204, 205, 390, 391
斯特兰曼尼斯反对称型(Stranmanis asymmetric type) 201, 202
西曼-玻林型(Seemann-Bohlin type) 202 ~204, 388, 389
阵点(lattice point)21, 22, 24
正则方程式(regular equation) 412, 413, 417
直接法(direct method) 484, 518 ~523
质量吸收系数(mass absorption coefficient) 277, 284
中子衍射(neutron diffraction) 252 ~254, 289 ~292
重原子法(heavy atom method) 484, 517, 518
最大熵法(maximum entropy method) 472, 482

化合式索引

说明:1. 索引表中按元素的英文顺序排列.

2. 每个化合物在索引表中一般情况下只列出一次,但个别情况也列出常用的化合式,例如:高 T_c 氧化物超导体 $Ba_2YCu_3O_7$ 除了在元素 Ba 一栏列出外,也在元素 Y 栏列出 $YBa_2Cu_3O_7$.

3. 离子化合物索引表中只在阳离子元素的一栏列出.

4. 金属键和共价键化合物索引表中一般只在原子价最低的元素一栏列出,铑系元素和锕系元素的原子价在索引表中作零价处理. 对于价态不明确的金属间化合物,特别是过滤金属化合物,在索引表不同元素的栏目中均将列出.

5. 对于多元化合物只在其中价态最低的元素一栏中列出,例如 $LiAlB_2O_5$ 化合式只在元素 Li 一栏列出.

6. 对于同一族的元素只在原子序最低的元素一栏中列出.

A

Ac 97, 99, 123, 126

Ag 96, 99, 119, 120, 123, 125, 188, 221, 543
AgBr 102, 301, 543
AgCd 157
AgHg 157
AgI 175, 176, 241, 543
AgMg 157, 566
AgTi 564
AgZn 157, 566
$AgCd_3$ 157
$AgZn_3$ 157
$AgCrS_2$ 588
$AgCrSe_2$ 588
Ag_2HgI_4 172, 173
Ag_3Al 157
Ag_3Ga 157
Ag_3In 157
Ag_3Sn 157
Ag_5Ba 146
Ag_5Sn 157
Ag_5Sr 146
Ag_5Al_3 157
Ag_5Cd_8 157
Ag_5Hg_8 157
Ag_5Zn_8 157
Ag_7Sb 157
Ag_9In_4 157

Al 95, 98, 119, 122, 124, 127, 148, 151, 159, 227, 248, 306, 406
AlAs 371
AlCo 157, 563
AlFe 157, 566, 579
AlNi 157, 375, 555 ~ 557, 566
AlP 371
AlSb 371
AlTi 564
$AlCo_3$ 563
$AlFe_3$ 566, 578, 579
$AlNi_3$ 563
$AlZr_3$ 563

$AlMnCu_2$ 566
$AlTiNi_2$ 567
$Al(OH)PO_3CH_3 \cdot H_2O$ 487
Al_2O_3 151, 249, 250, 262, 555, 612
$11Al_2O_3 \cdot D_2O$ 587
Al_2MgO_4 312
$Al_2Y_4O_9$ 486
$Al_2Mn_3(GeO_4)_3$ 588
$Al_2Mn_3(SiO_4)_3$ 588
$Al_2PO_4(OH_2F_3)N_2C_3H_{12}$ 486
Al_3U 563
Al_3Ni_2 558 ~ 561, 567
Al_3Pd_2 567
$(AlPO_4)_3(CH_3)_4NOH$ 485
$Al_4(Co_1Ni)_3$ 434, 435

Am 97, 99, 123

As 82, 95, 98, 119, 122, 125, 543

At 83, 97, 99, 123

Au 96, 99, 119, 120, 123, 126, 159, 374, 543, 563
AuCd 157
AuCu 562 ~ 564
AuMg 157
AuZn 157
$AuCd_3$ 157
$AuCu_3$ 562 ~ 564
$AuZn_3$ 157
$AuBe_5$ 145, 156
Au_3Al 157
Au_3Cu 562 ~ 564
Au_3In 157
Au_3Sn 157
$Au_3C_9H_{18}N_3O_3$ 535
Au_5Ba 146
Au_5Sn 157
Au_5Al_3 157
Au_5Cd_8 157
Au_5Zn_8 157
Au_9In_4 157

B

B 95, 98, 119, 122, 124, 553

Ba 96, 99, 123, 125, 175, 370
BaO 371
$BaCl_2$ 136
BaF_2 136
$BaPt_5$ 146
$BaAlF_5$ 486, 487
$BaBiO_3$ 588
$BaCoO_{2.6}$ 615
$BaFeO_{2.79}$ 587
$BaPbO_3$ 139, 588
$BaTiO_3$ 132, 139, 168, 587, 608 ~ 610
$BaUO_4$ 588
BaB_2O_4 176
$BaNb_{10}O_{16}$ 535
$BaBPO_4$ 449
Ba_2ReO_5 431
$Ba_2YCu_3O_7$ 438, 616, 622, 626
$Ba_2TlCa_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 446 ~ 448
$Ba_2Tl_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 445 ~ 448
Ba_3AlF_9 485, 531, 532
Ba_3BPO_7 449, 487, 533
$Ba_3Ta_2ZnO_9$ 588
$Ba_4Sb_3LiO_{12}$ 588
$Ba_4Ta_3LiO_{12}$ 588
$Ba_5W_3Li_2O_{15}$ 588

Be 95, 98, 115, 119, 122, 124, 248, 370
BeF_2 136
Be_5Pd 145

$Be_{21}Ni_5$ 157
$Be_{21}Pt_5$ 157

Bi 82, 83, 97, 99, 119, 123, 126
BiMn 588
BiNa 564
BiF_3 578, 586
Bi_2O_3 587, 605
$BiFeO_3$ 587
$Bi(ReO_4)_3$ 451
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 445, 446
Bi_3ReO_8 450 ~ 452

Br 95, 98, 119, 122, 125
$BrC_6H_4CH_2COOH$ 461, 462
$[Br(NH_3)_5Co]Br_2$ 487, 533

C

C 84, 85, 95, 98, 119, 122, 124, 164, 175, 227, 370, 553
CH_4 173
C_2D_2 589
$(C_2H_4)_n$ 589
$C_2H_4N_2O_2$ 487
$(COOD)_2CD_2$ 487
C_5H_5N 431, 432
$C_6H_6HgN_4$ 485
$C_7N_3S_2O_4H_6Cl$ 485, 505 ~ 508
$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 459, 460
$C_9H_{15}N_3O_2$ 485
$C_9H_{18}Au_3N_3O_3$ 535
$C_9H_5O_4NSCu \cdot 2H_2O$ 485
$C_{10}N_2H_8CuBr_2$ 487
$C_{10}N_2H_8CuCl_2$ 487
$C_{10}N_6SH_{16}$ 485
$C_{10}H_{12}Cl_2O_2Rh_2$ 485
$C_6H_4CH_2C_6H_3CH_3$ 463
$C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HBr$ 534
$C_9H_{19}C_6H_4SO_2NH_2$ 463
$C_{16}N_6H_{18}CdNi$ 535
$C_{18}H_{12}O_2N_2Cu$ 486
$C_6H_4COOHCOC_6H_3OHC_6H_3O$ 463
$C_{29}H_{60}$ 173, 174
$(C_6H_5)_2PO(CH_2)_7PO(C_6H_5)_2$ 485

Ca 95, 98, 122, 124, 370
CaO 371
$CaBr_2$ 136
$CaCl_2$ 127, 136
CaF_2 82, 136, 137, 151, 227
CaI_2 219
$CaPb_3$ 563
$CaSn_3$ 563
$CaTl_3$ 563
$CaCu_5$ 145, 146, 546
$CaNi_5$ 146
$CaZn_5$ 146
$CaCO_3$ 164, 165, 169, 176, 227
$CaTiO_3$ 137
$CaUO_4$ 588
$Ca(OH)_2$ 160
$Ca(ND_3)_6$ 589
$Ca(AuF_6)$ 535
$CaBPO_5$ 449
$CaGaBO_4$ 487
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 227
Ca_2UO_5 588
Ca_3UO_6 586, 588
$Ca_3Cr_2(GeO_4)_3$ 588
$Ca_3Fe_2(GeO_4)_3$ 588
Ca_3BPO_7 449
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ 132
$Ca_5(PO_4)_3Cl$ 607
$Ca_5(PO_4)_3F$ 262, 607
$Ca_5(PO_4)_3OH$ 614
$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{1-x}O_x$ 607

Cd 96, 99, 119, 123, 125, 159, 543
CdPt 564
CdS 175
CdTe 221
$CdCl_2$ 160, 181, 554
CdI_2 151, 160, 181, 182
CdS 175
$CdMg_3$ 567
$CdCO_3$ 164
$CdThO_3$ 137, 140
$CdNiC_{16}N_6H_{18}$ 535
Cd_3Mg 567, 568
$Cd_3(OH)_5(NO_3)$ 487
$Cd_{21}Ni_5$ 157

Ce 96, 99, 100, 123, 125, 146, 153
CeD_{2+x} 589
CeO_2 614
CeF_3 586
$CeMgO_3$ 137, 140
$CeCo_5D_{2.55}$ 589

Cm 97, 99, 123

Co 95, 98, 119, 122, 125, 151, 159, 174, 188, 196, 214, 248, 415, 416
CoAl 157, 563
CoAs 588
CoFe 566
CoGa 375, 555, 558
CoO 179, 180
CoPt 564
$CoCl_2$ 136
CoF_2 136
$CoPt_3$ 563
$CoZn_3$ 157
$CoCO_3$ 179
$Co(OH)_2$ 179
CoMnSi 589
$CoSnCu_2$ 567
$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 487, 533
Co_2MnSn 567
Co_3Al 563
Co_3V 563
$(Co, Ni)_3Al_4$ 434, 435
Co_5Zn_{21} 157

Cr 95, 98, 122, 124, 148, 149, 187, 196, 214, 248
CrAs 588
$CrSb_2$ 588
CrOCl 587
$CrPO_4$ 487
CrOOD 589
CrOOH 589
Cr_2O_3 612
Cr_2S_3 588
$Cr_2(M_0O_4)_3$ 431
$Cr_2Ca_3(GeO_4)_3$ 588
Cr_3Pt 563
Cr_8O_{21} 486

Cs 96, 99, 121, 123, 125, 175, 370
CsBr 135, 136, 372
CsCl 133, 135, 136, 151, 152, 170, 176, 372
CsF 136, 372
CsI 102, 135, 136, 219, 372
CsO_2 589
$CsAlF_4$ 486, 487
$CsMoO_3$ 181
$CsPt_3O_4$ 181
$CsTiO_2$ 181
CsV_2O_5 181
$CsWO_3$ 181
$CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ 587

Cs_2CrCl_4 586
Cs_2DyCl_5 431

Cu 95, 98, 119, 120, 122, 125, 159, 188, 96, 214, 248, 543
CuAu 562 ~ 565, 573 ~ 575
CuBe 157, 566
CuPd 566
CuPt 565
CuTi 564
CuZn 156, 157
CuF_2 586
$CuAu_3$ 562 ~ 564
$CuCd_3$ 157
$CuZn_3$ 156, 157
$CuAuZn_2$ 567
$CuCrS_2$ 588
$Cu(IO_3)_2$ 439, 440, 576, 578
$CuRb_2Cl_4$ 587
$CuRb_2BrCl_3$ 587
$CuRb_2Br_2Cl_2$ 587
$CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 487
$CuC_{10}N_2H_8Br_2$ 487
$CuC_{10}N_2H_8Cl_2$ 487
$CuC_9H_5O_4NS \cdot 2H_2O$ 485
$CuC_{18}H_{12}O_2N_2$ 486
Cu_2Mg 143, 144
Cu_2CoSn 567
Cu_2FeSn 567
Cu_2MnAl 566
Cu_2MnGa 567
Cu_2MnIn 567
Cu_2MnSn 567
Cu_2NiAl 567
Cu_2NiSn 567
Cu_2WO_4 486
Cu_3Al 156, 157
Cu_3Au 374, 562, 563
Cu_3Ga 157
Cu_3Ge 157
Cu_3Pt 563
Cu_3Si 157
Cu_3Sn 157
Cu_3Pt_5 565
Cu_5Ca 145, 146, 546
Cu_5Ge 157
Cu_5Si 157
Cu_5Sn 156, 157
Cu_5Tb 545
Cu_5U 145
Cu_5Cd_8 157
Cu_5Hg_8 157
Cu_5Zn_8 156 ~ 158
Cu_7Tb 545
Cu_9Al_4 157, 158, 407 ~ 409
Cu_9Ga_4 157
Cu_9In_4 157
$Cu_{31}Si_8$ 157
$Cu_{31}Sn_8$ 157

D

$DTaWO_6$ 431
$D_2U_3O_{10}$ 587
$D_2O \cdot 11Al_2O_3$ 587
$D_3Co(CN)_6$ 589

Dy 96, 99, 123, 125, 153
$DyCrO_3$ 587

E

Er 96, 99, 123, 126

Eu 96, 99, 123, 101, 125, 146

F

Fe 95, 99, 119, 120, 122, 125, 148,

159, 170, 174, 188, 196, 214
FeAl　157, 566, 578
FeAs　588
FeGo　566
FePd　564
FePt　564
$Fe_{1-x}O$　555
$Fe_{1-x}S$　555
FeF_2　136
FeS_2　133
FeF_3　586
$FeGa_3$　443, 444, 453, 454
$FeNi_3$　563
$FePd_3$　563
$FePt_3$　563
$FeAsO_4$　487
$FeCO_3$　164
FeOOH　587
$FeSnCu_2$　567
$FeTa_3S_6$, $Fe_{0.33}TaS_2$　589
Fe_2O_3　262, 555
$Fe_2(M_0O_4)_3$　431
$Fe_2Ga_3(GeO_4)_3$　588
Fe_3Al　566, 578, 579
Fe_3Si　566
Fe_3Se_4　588
Fe_3Zn_{10}　158
$Fe_4(Fe(CN)_6)_3 \cdot 14D_2O$　589
Fe_5Zn_{21}　157

Fr　97, 103, 121, 123

G

Ga　95, 98, 119, 122, 125, 148, 151, 159, 543
GaCo　375, 555, 558
GaMn　429
GaNi　157
$GaMn_3$　429, 441 ~ 443, 453, 568
$GaNi_3$　563
$Ga_2(HPO_4)_3 \cdot 4H_2O$　485
Ga_3Fe　443, 444, 453, 454
Ga_3U　563
Ga_3Ni_2　567
Ga_3Pt_2　567
Ga_4Mn　429
Ga_4Ni　429, 435 ~ 438
Ga_5V_2　444, 445, 455 ~ 458

Gd　96, 99, 123, 125, 153
$GdLi_6(BO_3)_3$　485
$Gd_3Ga_5O_{12}$(GGG)　402, 414
$Gd_3(Fe, M)_{29}$, M = Nb, Mo, Ta, W　153 ~ 155, 552, 553
Ge　95, 98, 119, 122, 125, 159, 221, 227, 370, 414, 543
GeO_2　175
$GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$　587
$GeNi_3$　543

H

H_2　95, 98, 119, 122, 124, 553
HBr　173
HCl　127, 173
H_2O　634
$H_2(NH_4)PO_4$　164, 589
H_2KAsO_4　164
H_2KPO_4　164, 169, 315

Hf　96, 99, 123, 126

Hg　97, 99, 119, 120, 123, 126, 159
HgPd　564
HgPt　564
HgTi　564
HgZr　564

HgF_2 136
HgI_2 160, 619, 221
$HgN_4C_6H_6$ 485
Hg_3Zr 563

Ho 96, 99, 123, 126, 153

I

I 96, 99, 119, 123, 125
I_2O_4 487

In 96, 99, 119, 123, 125, 159, 453
InNi 157
InPd 157
$InNi_2$ 555
In_3Ni_2 567
In_3Pd_2 567
In_3Pt_2 567
In_3U 563

Ir 96, 99, 119, 123, 126, 159

K

K 95, 98, 122, 124, 370
KBr 136, 175, 370, 372
KCl 102, 136, 175, 370, 372
KF 136, 249, 250, 370, 372
KI 136, 370, 372
KCN 173, 589
$KCrS_2$ 588
$KMoO_3$ 181
$KNbO_3$ 139, 587, 588
KPt_3O_4 181
$KTiO_2$ 181
KV_2O_5 181
KWO_3 181
$KBaB_5O_9$ 486
$KCuNb_3O_9$ 485
$KCuTa_3O_9$ 485
$KH(IO_3)_2$ 589
$KTaB_2O_6$ 487
KH_2AsO_4 164
KH_2PO_4 164, 169, 315
$KLi_2(IO_3)_2$ 430, 431
$KCa_4B_3O_9$ 486
$KSr_4B_3O_9$ 486
KAlL-zeolite 431
KGaL-zeolite($K_{10.3}Ga_{10.3}Si_{25.7}O_{72}$) 431, 432
$KCaFCO_3$ 488
$KCaPO_4 \cdot H_2O$ 432, 433, 487
$KZrH(PO_4)_2$ 486
$K(VO_2)(HPO_4)$ 487
$KZr(OH)_2(NO_3)_3$ 485
K_2MnF_4 587
K_2NiF_6 587
$K_2(H_5O_2)Al_2F_9$ 487
$K_2Mo_3O_{10} \cdot 3H_2O$ 487
$K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 485, 534

L

La 96, 99, 101, 123, 125, 146, 157, 174
LaD_{2+x} 589
$LaGa_2$ 543 ~ 545
LaF_3 586
$LaMg_3$ 566
$LaPb_3$ 563
$LaSn_3$ 563
$LaNi_5$ 553
$LaZn_5$ 146
LaB_6 306, 406
$LaCo_{13}$ 579
$LaPO_4$ 607
$LaNi_5H_6$ 553
$LaCo_5D_{3.35}$ 589

$LaMo_5O_8$　486
$LaFe_9Si_4$　488, 533
La(Fe, M)$_{13}$, M = Al; Si;　579 ~ 582
$La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$　605, 606
$La_{1-x}Ba_xMn_{1-y}Ti_yO_3$　587
$La_2Pd_2O_5$　467, 468
$La_2(Co,M)_{17}$　148, 151, 152
M = Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, Zr
La_3ReO_8　451
$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$　484, 485, 525 ~ 528

Li　95, 98, 122, 124, 126, 370
LiBr　136, 249, 250, 372
LiCl　136, 249, 250, 372, 554
LiF　127, 136, 249, 250, 372
LiI　136, 249, 250, 372
$LiClO_4$　637
$LiCrS_2$　588
$LiIO_3$　164, 165, 439, 440, 554, 576
$Li_{1-x}Mg_{x/2}Cl$　555
$LiTiS_2$　181, 182
$LiTlMg_2$　567
$LiVS_2$　588
$LiAlB_2O_5$　486, 533
$Li_{1-x}Mg_{x/2}IO_3$　183, 555
$LiZn(IO_3)_3$　439, 440
$LiBa_4Sb_3O_{12}$　588
$LiBa_4Ta_3O_{12}$　588
$LiSr_4B_3O_9$　488
$LiCF_3SO_3$　481
$LiCs_2Cr(CN)_6$　589
Li_2MnO_3　488
Li_2MnCl_4　587
$Li_2Ba_5W_3O_{15}$　588
$Li_2H(IO_3)_3$　439, 440
$Li_2K(IO_3)_3$　430, 431
$Li_2(NH_4)(IO_3)_3$　431
$Li_2Rb(IO_3)_3$　430
Li_3Bi　566
Li_3Hg　566
Li_3Pb　566
Li_3Sb　566
Li_4GeO_4　234
Li_4SiO_4　234
$Li_4CaB_2O_6$　487
$LiGd(BO_3)_3$　485
$Li_8Bi_2PdO_{10}$　486
$Li_{8-2x}(SiO_4)_{2-x}(SO_4)_x$　183
$Li_{29}Zr_9Nb_3O_{40}$　486

Lu　96, 99, 101, 123, 126

M

Mg　95, 98, 119, 122, 124, 127, 161, 370
MgO　101, 249, 250, 262, 371
MgS　102
MgSe　102
$MgCl_2$　127, 554
MgF_2　127, 136, 161
$MgCu_2$　143, 144
$MgNi_2$　143, 144
$MgZn_2$　143, 144
$MgCd_3$　567, 568
$MgCO_3$　164
$MgCeO_3$　137, 140
$MgSbNi_2$　567
$MgSnNi_2$　567
$Mg(IO_3)_2$　183, 439, 440, 554, 576
$MgWO_4$　327, 328, 348, 349, 363
$MgAl_2O_4$　312
Mg_2Pb　82
Mg_2Sn　82
Mg_2LiTl　567
Mg_3Cd　567
Mg_3La　566
Mg_3Pr　566

$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 486
$[MgPO_4 \cdot H_2O]_2[NH_3(CH_2)_4NH_3] \cdot H_2O$ 485
$2MgPO_4[NH_3(CH_2)_4NH_3] \cdot H_2O$ 485

Mn 95, 98, 122, 125, 157, 196
MnAs 373, 374
MnBi $MnBi_{0.9}Sb_{0.1}$ 588
MnGa 429
MnO 101
MnS 102
MnSe 102
$MnBr_2$ 168, 169
MnF_2 136
$MnNi_3$ 563
$MnPt_3$ 563
$MnGa_4$ 429
$MnAlCu_2$ 566
$MnCO_3$ 164
MnCoSi 589
$MnGaCu_2$ 567
$MnInCu_2$ 567
$MnSnCu_2$ 567
$Mn_{0.25}NbS_2$ $MnNb_4S_8$ 588
$Mn_{0.25}TaS_2$ $MnTa_4S_8$ 588
$MnNa_6Cl_8$ 587
$MnPO_4 \cdot H_2O$ 487
Mn_3Ga 429, 441 ~443, 453, 568
$Mn_3Al_2(GeO_4)_3$ 588
$Mn_3Al_3(SiO_4)_3$ 588
Mn_3NaCl_8 587
Mn_5Zn_{21} 157

Mo 96, 99, 123, 125, 188, 198
MoF_6 586
MoO_3 553

N

N_2 95, 98, 119, 122, 124, 553
NC_5H_5 431, 432
$NH_2NHSO_2C_6H_9CH_3$ 459
$[NH_3(CH_2)_4NH_3][MgPO_4 \cdot H_2O]_2 \cdot H_2O$ 485
$[NH_3(CH_2)_4NH_3] \cdot 2MgPO_4 \cdot H_2O$ 485
NH_4Br 170, 176
NH_4Cl 102, 170, 176
NH_4NO_3 173
NH_4MoO_3 181
$NH_4Pt_3O_4$ 181
NH_4TiO_2 181
$NH_4V_2O_5$ 181
NH_4WO_3 181
$NH_4H_2PO_4$ 164, 589
$NH_4CuPO_4 \cdot H_2O$ 487
$NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$ 486
$NH_4VP_2O_7$ 486
$NH_4(VO_2)(HPO_4)$ 487
$(NH_4)_2Mo_3O_{10} \cdot H_2O$ 486
$(NH_4)_2VO P_2O_7$ 486
$(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$ 485
$(NH_4)_4(MoO_2)_4O_3(C_4H_3O_5) \cdot H_2O$ 485

Na 95, 98, 122, 124, 370
NaBi 564
NaBr 136, 370, 372
NaCl 83, 85, 101, 127, 133, 136, 151, 152, 170, 178, 227, 246, 247, 272,370, 372, 402, 404, 406
NaF 102, 136, 249, 250, 270, 370
NaI 136, 219, 370, 372
NaO_2 589
$NaZn_{13}$ 579
$NaCD_3$ 486
NaCN 173
$NaCrS_2$ 588
$NaCrSe_2$ 588

$NaFeO_2$ 587
$NaHCO_3$ 240
$NaNbO_3$, $Na_{1-x}K_xNbO_3$ 139, 587, 588
$NaWO_3$ $Na_{1-x}WO_3$ 86, 181, 541
$NaAlTi_3O_8$ 487
$NaCaBO_3$ 486
$NaMgBO_3$ 488
$NaPbFeF_9$ 487
$NaSrBO_3$ 488
$NaSrB_5O_9$ 486
$NaBa_4B_3O_9$ 488
$NaCa_4B_3O_9$ 486
$NaSr_4B_3O_9$ 488
Na_2O 82, 240
Na_2SO_4 637
$Na_2Mn_3Cl_8$ 587
$Na_2ZnB_6O_{11}$ 485, 534
$Na_3Y(BO_3)_2$ 486
Na_6MnCl_8 587
$Na_{31}Pb_8$ 157

Nb 96, 99, 123, 125, 148, 196
NbN 589
NbO_2 589
$Nb_3(NbO)_2(PO_4)_7$ 485

Nd 96, 99, 123, 125, 146
$NdCo_5D_{2.8}$ 589
$Nd(OH)_2NO_3·H_2O$ 432, 487
Nd_2O_3 587
$Nd_2(Fe,M)_{17}$ 152
M = Al, Co, Cr, Ga, Mn, Mo, Nb, Si, Ti, V, W
$Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ 486
$Nd_3Fe_{29-x}M_x$ 153 ~ 155
M = Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W

Ni 95, 98, 119, 120, 122, 125, 148, 159, 196, 214, 248, 373, 374, 406
NiAl 157, 375, 555 ~ 557, 566
NiAs 162, 373
NiGa 157
NiIn 157
NiPt 564
NiF_2 136
$NiTe_2$ 555, 588
$NiGa_4$ 429, 435 ~ 438
$NiAlCu_2$ 567
$NiSnCu_2$ 567
NiV_2O_6 486
$Ni(IO_3)_2·2D_2O$ 589
$NiC_{10}N_2H_8Br_2$ 487
$NiC_{10}N_2H_8Cl_2$ 487
$NiCdC_{16}N_6H_{18}$ 535
$Ni_{1.67}Te_2$ 588
Ni_2Mg 143, 144
Ni_2In 555
Ni_2Al_3 558 ~ 561, 567
Ni_2Ga_3 567
Ni_2In_3 567
Ni_2AlTi 567
Ni_2MgSb 567
Ni_2MgSn 567
Ni_3Al 563
Ni_3Fe 563
Ni_3Ga 563
Ni_3Ge 543
Ni_3Mn 563
Ni_3Pt 563
$(Ni, Co)_3Al_4$ 434, 435
Ni_5Ca 146
Ni_5Be_{21} 157
Ni_5Cd_{21} 157
Ni_5Zn_{21} 157

Np 97, 99, 123

O

O_2 95, 98, 119, 122, 124, 127

Os 96, 99, 119, 123, 126, 159

P

P 82, 95, 98, 119, 122, 124
PBr_5 84
P_2O_5 84

Pa 97, 99, 123

Pb 97, 99, 119, 120, 123, 126, 370
PbF_2 82, 136
PbO_2 82
$PbMg_2$ 82$PbPd_3$ 563
$PbSO_4$ 590 ~ 592
$PbMg_2$ 82
PbC_2O_4 487
Pb_3Pr 563

Pd 96, 99, 119, 120, 123, 125, 159
PdIn 157
PdF_2 136
$PdBe_5$ 145
$Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$ 487
Pd_2Al_3 567
Pd_3In_3 567
Pd_3Pd 563
Pd_5Zn_{21} 147

Pm 96, 99, 123, 125, 146

Po 83, 97, 99, 123, 126

Pr 96, 99, 123, 125, 146, 153
PrD_{2+x} 589
$PrMg_3$ 566
$PrPb_3$ 563
$PrCo_5D_{2.9\sim3.6}$ 589
Pr_7O_{12} 587

Pt 96, 99, 119, 120, 123, 126, 159, 223, 540, 406
PtCd 564
PtS 83
PtZn 564
$PtCr_3$ 563
$PtCu_3$ 563
Pt_2Ga_3 567
Pt_2In_3 567
Pt_3Mn 563
Pt_3Sn 563
Pt_3Ti 563
Pt_3Zn 563
Pt_5Ba 146
Pt_5Cu_3 565
Pt_5Be_{21} 157
Pt_5Zn_{21} 157

Pu 97, 99, 100, 123, 503 ~ 505

R

R(稀土) 146, 153
RCo_5 146, 546
RNi_5 146
$R(Co,M)_{12}$, $R(Fe,M)_{12}$ 148, 149, 549
M = Cr, Mo, Nb, Si, Ti, V, W
$R(Co, M)_{13}$, $R(Fe, M)_{13}$ 579 ~ 582
M = Al_1, Si
R_2Co_{17} 148, 151, 152
R_2BaCuO_5 635, 636
$R_3(Fe,M)_{29}$ 153 ~ 155, 552, 553
M = Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W
$R_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$ 449

Ra 97, 99, 123, 126

Rb　95, 99, 123, 125, 370
RbBr　102, 136, 170, 372
RbCl　136, 170, 175, 372
RbF　136, 372
RbI　136, 170, 372
RbCN　173
$RbMoO_3$　181
$RbPt_3O_4$　181
$RbTiO_2$　181
RbV_2O_5　181
$RbWO_3$　181
$Rb(VO_2)(HPO_4)$　487
$RbZr(OH)_2(NO_3)_3$　486
Rb_2CuCl_4　587
Rb_2CuCl_3Br　587
$Rb_2CuCl_2Br_2$　587

Re　96, 99, 123, 126
ReO_3　542, 553, 554
$ReBi_3O_8$　450 ~ 452

Rh　96, 99, 119, 123, 125, 159, 196
$Rh_2C_{10}H_{12}Cl_2O_2$　485
Rh_5Zn_{21}　157

Ru　96, 99, 123, 125, 159

S

S　85, 95, 98, 119, 122, 124
SF_6　589

Sb　82, 83, 96, 99, 119, 123, 125, 543

Sc　95, 98, 122, 124, 149, 150

Se　85, 95, 119, 122, 125

Si　95, 98, 119, 122, 124, 127, 148, 151, 159, 220, 221, 227, 306, 370, 406, 422, 543, 612
SiO_2　132, 137, 165, 168, 169, 171, 172, 227, 262, 406, 607
SiS_2　133
Si_2Ti　501 ~ 503
Si_3U　563
$Si_{64}O_{128}\cdot 4C_{10}H_{17}N$　485

Sm　96, 99, 123, 125
$SmZn_{12}$　549

Sn　96, 99, 100, 119, 120, 123, 125, 159, 174, 370, 543
SnO_2　82, 161
$SnMg_2$　82
$SnPt_3$　563
Sn_3U　563

Sr　95, 99, 123, 125, 370
SrO　102, 371
SrF_2　136
$SrAg_5$　146
$SrUO_4$　588
$SrZrO_3$　102, 589
$SrBPO_5$　449
$SrGaBO_4$　486
Sr_2UO_5　588
$Sr_2Fe_2O_5$　587
$Sr_2Bi_2Ca_{n-1}Ca_nO_{2n+4}$　445, 446
Sr_3UO_6　586, 588
Sr_3BPO_7　449

T

Ta　96, 99, 123, 126, 148
TaON　589

Tb　96, 99, 123, 125
$TbCu_5$　545

$TbCu_7$ 545
$Tb_3Fe_5O_{12}$ 588

Tc 96, 99, 123, 125

Te 96, 99, 119, 123, 125
TeO_2 587

Th 97, 99, 123, 126
$ThCo_5$ 146
$ThFe_5$ 589
$ThNi_5$ 146
$ThFe_{5-5x}Ni_{5x}$ 589
$ThMn_{12}$ 148, 149, 549, 551
Th_2Ni_{17} 146 ~ 148, 547, 549
Th_2Zn_{17} 146, 147, 547, 549

Ti 95, 98, 120, 122, 124, 176, 248, 501 ~ 503
TiAl 564
TiC 501 ~ 503
TiO 177, 179, 180
TiO_2 133, 137, 151, 160, 161, 464, 477 ~ 480
TiS_2 181, 182
$TiSi_2$ 501 ~ 503
$TiPt_3$ 563
$TiZn_3$ 563
$TiNb_2O_7$ 587
$Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 586, 587

Tl 97, 99, 119, 123, 126
TlF 586
$TlMoO_3$ 181
$TlPt_3O_4$ 181
$TlTiO_2$ 181
TlV_2O_5 181
$TlWO_3$ 181
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 446 ~ 448
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 445 ~ 448
Tl_3U 563

Tm 96, 99, 123, 126
Tm_2Fe_{17} 589

U

U 97, 99, 123
UO_2 179, 410, 411
UAl_3 563
UBr_3 586
UCl_3 586
UGa_3 563
UI_3 586
UIn_3 563
UO_3 589
USi_3 563
USn_3 563
UTl_3 563
UBr_4 450, 586
UCl_4 586
UCu_5 145
UNi_5 145
UCl_6 586
UF_6 586
$UOCl_2$ 587
UO_2Cl_2 587
$UO_2Cl_2 \cdot D_2O$ 587
$UO_2Cl_2 \cdot H_2O$ 587
U_3O_8 587
$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 485, 528 ~ 531

V

V 95, 98, 122, 124, 148, 156, 196, 248
VAs 588

VCo_3 563
VNH_4PO_7 486
$VOSO_4$ 634
$VO(HPO_4)\cdot 2H_2O$ 486
$Vo(NH_4)_2P_2O_7$ 486
$(VO_2)NH_4(HPO_4)$ 487
$(VO_2)Rb(HPO_4)$ 487
V_2Ga_5 444, 445, 455 ~458
$(VO)_3)(NH_4)_2(NH_4)_2(P_2O_7)_2$ 485
V_5O_{11} 634

W

W 96, 99, 123, 126, 187, 221, 422
WO_3 83, 179, 181, 541, 553, 587
WCl_6 586
WF_6 586

Y

Y 95, 99, 123, 125
YF_3 586
Y_2O_3 497, 587
$YBa_2Cu_3O_7$ 438, 616, 622, 626
$YNa_3(BO_3)_2$ 486
$Y_3Al_5O_{12}$:Nd(YAG:Nd) 374, 404
$Y_4Al_2O_9$ 486

Yb 96, 99, 101, 123, 126

Z

Zn 95, 98, 119, 122, 125, 159, 248, 309, 319, 543
ZnO 175, 262, 316, 612
ZnPt 564
ZnS 133, 151, 152, 171, 219, 371
ZnSe 371
ZnTe 371
ZnTi 563
ZnF_2 136
$ZnPt_3$ 563
$ZnCO_3$ 164
$Zn(IO_3)_2$ 439, 440, 576, 577, 578
$Zn(NH_3)_2Br_2$ 349 ~352
Zn_2Mg 143, 144
Zn_2CuAu 567
Zn_2GeO_4 234
Zn_3Ti 563
$Zn_{21}Co_5$ 157
$Zn_{21}Pd_5$ 147
$Zn_{21}Pt_5$ 157
$Zn_{21}Rh_5$ 157

Zr 95, 99, 120, 123, 125, 148, 196, 248
ZrO_2 494, 590 ~592
$Zr(O_3PC_6H_5)_2$ 486
$ZrKH(PO_4)_2$ 486
$ZrK(OH)_2(NO_3)_3$ 485
$ZrRb(OH)_2(NO_3)_3$ 486
$Zr(OH)_2(NO_3)_2\cdot H_2O$ 485
$Zr(OH)_2(NO_3)_2\cdot 4.7H_2O$ 485
$ZrPO_4O_2P(OH)C_3H_7\cdot H_2O$ 486
$Zr_2(NaPO_4)_4\cdot 6H_2O$ 485
$Zr_2(PO_4)_2[OP(OH)C_4H_8(OH)PO]\cdot 2H_2O$ 487

《现代物理基础丛书》已出版书目

（按出版时间排序）

1. 现代声学理论基础	马大猷 著	2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版)	侯伯元, 侯伯宇 著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春 编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦 编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版)	戴元本 著	2005.07
6. 理论力学	张建树, 等 编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (第二版.上)	梁灿彬, 周彬 著	2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版)	马中骐 著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺 著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版)	朱永生 著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	朱海潮, 等 编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版)	徐克尊 著	2006.08
13. 大气声学 (第二版)	杨训仁, 陈宇 著	2007.06
14. 输运理论 (第二版)	黄祖洽 著	2008.01
15. 量子统计力学 (第二版)	张先蔚 编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉 著	2008.05
17. 激光光散射谱学	张明生 著	2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺 著	2008.07
19. 狭义相对论 (第二版)	刘　辽, 等 编著	2008.07
20. 经典黑洞和量子黑洞	王永久 著	2008.08
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元, 等 著	2008.09
22. 量子光学导论	谭维翰 著	2009.01
23. 全息干涉计量 —— 原理和方法	熊秉衡, 李俊昌 编著	2009.01
24. 实验数据多元统计分析	朱永生 编著	2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论 (第二版.中)	梁灿彬, 周彬 著	2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论	张竞上 著	2009.03
27. 工程电磁理论	张善杰 著	2009.08

28. 微分几何入门与广义相对论(第二版.下)	梁灿彬，周彬 著	2009.08
29. 经典电动力学	曹昌祺 著	2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙	王永久 著	2010.02
31. 高等结构动力学(第二版)	李东旭 编著	2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版.上、下)	梁敬魁 编著	2011.03